Beitrag zur Kenntnis des ätherischen Oels der Früchte von Phellodendron japonicum Maxim l; über Myrcen und einige seiner Abkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg.

Vorgelegt von

Rudolf Priesner

aus Coburg.

1934

Druck: A. Roßteutscher, Coburg.

Beitrag zur Kenntnis des ätherischen Oels der Früchte von Phellodendron japonicum Maxim l; über Myrcen und einige seiner Abkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg.

Vorgelegt von

Rudolf Priesner

aus Coburg.

1934

Druck: A. Roßteutscher, Coburg.

Als Dissertation angenommen am 20. April 1934.

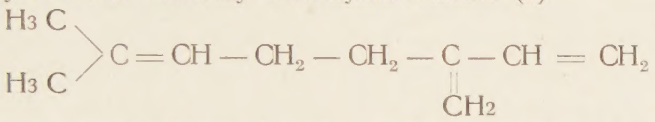
Berichterstatter: Professor Dr. Brand.

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Mai 1934.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Myrcen oder 2-Methyl-6-methylen-octadien-(2)



wurde in verschiedenen ätherischen Oelen, namentlich auch in solchen von Rutaceen gefunden. K. Brand und G. Westerburg[1]) entdeckten das Myrcen in dem ätherischen Oel der Früchte von Phellodendron japonicum Maxim, einer in Japan heimischen Rutacee, von welcher zwei baumartig entwickelte Exemplare im botanischen Garten der Philipps-Universität zu Marburg stehen. Brand und Westerburg[1]) erhielten aus dem Phellodendronfrüchten etwa 1,1 % ätherisches Oel, dessen Myrcengehalt sie auf etwa 80 % schätzten. Das Phellodendronöl ist mithin eine reiche Quelle für Myrcen. Brand und Westerburg haben das aus Phellodendronöl erhaltene Myrcen bisher nur so weit untersucht, als dies zur Charakterisierung des aus dem Phellodendronöl gewonnenen Kohlenwasserstoffs erforderlich war. Zweck der vorliegenden Arbeit war die eingehende chemische Untersuchung des aus Phellodendronöl gewonnenen Myrcens.

Als Ausgangsmaterial für Myrcen stand eine mir noch von der Untersuchung durch Brand und Westerburg[2]) im Pharmazeutischen Institut der Philipps-Universität vorhandene, im Dunkeln aufbewahrte größere Menge von ätherischem Phellodendronöl zur Verfügung, aus welchem das Myrcen durch fraktionierte Vakuumdestillation ohne Schwierigkeiten noch in einer Ausbeute von etwa 67 % erhalten werden konnte. Das Myrcen zeigte die auch von Brand und Westerburg[2]) angegebene Dichte d_4^{20} = 0,7905.

Außerdem war es mir dank des Entgegenkommens des Direktors des botanischen Instituts, Herrn Professor Dr. Claushen, dem ich hierfür herzlichst danke, möglich, aus den im Herbst 1933 in Marburg geernteten Früchten Phellodendronöl selbst zu bereiten. Infolge der geringen Ernte standen mir nur 2 kg Phellodendronfrüchte, die aus den von Brand und Westerburg[2]) ange-

[1]) Arch. d. Pharmazie u. Ber. d. Dtsch. Pharmaz. Ges. 1931, 269, 370 u. ff.
[2]) Vgl. a. a. O.

gebenen Gründen in halbreifem Zustande verarbeitet wurden, zur Verfügung. Sie lieferten bei der Wasserdampfdestillation 24 g ätherisches Oel vom Kp_{32} 74,5°, dem durch fraktionierte Vakuumdestillation 18 g Myrcen d. s. 75 % entzogen werden konnten. Das Myrcen zeigte die von Brand und Westerburg [3]) angegebenen Eigenschaften.

I. Myrcen. Die Literatur über das Vorkommen von Myrcen in ätherischen Oelen haben Brand und Westerburg [3]) bis Ende 1930 zusammengestellt. In der Zwischenzeit wurden noch folgende Vorkommen von Myrcen in ätherischen Oelen beobachtet. B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa [4]) fanden etwa 8,5 % Myrcen in dem Oel von dem in Ssuchum kultivierten Lemongras, Andropogon citratus und Y. R. Naves hält das Vorkommen von Myrcen und Ocimen in dem süßen Pomeranzenöl (Olium Portugal [5])) aus Französich-Guinea für möglich. Nach den Angaben desselben Forschers soll das ätherische Oel von Cymbopogon citratus [6]) 12—20 % Myrcen enthalten, welches als Dihydromyrcentetrabromid vom Fp 93—94° charakterisiert wurde. S. Palkin und P. P. Wells [7]) bestimmten neuerdings die Konstanten des Myrcens aus Bayöl, dem ätherischen Oel der Blätter von Pimenta acris und fanden folgende Werte: $Kp_{20} = 65—66°$; $Kp_{760} = 166—167$ $D_4^{15,5} = 0{,}7966$ $n^{D20} = 1{,}465$. Die Werte, namentlich die Dichte und der Brechungsexponent weichen von den bisher für Myrcen gefundenen ab. G. Louveau [8]) hält es für möglich, daß das Myrcen des Hopfenöls eine strukturisomere Form des Myrcens aus Bayöl ist, ohne aber hierfür Beweise zu erbringen. I. L. B. Smith und M. L. Sapiro [9]) konnten Myrcen (1,2 %) in dem ätherischen Oel der Blätter von Empleurum serrulatum ait nachweisen, und nach den Beobachtungen von I. W. Winogradowa [10]) sollen bei der Reduktion von Rechts-Linalool und mit Aluminumpulver in Gegenwart von Quecksilber-2-chlorid und Jod Spuren von Myrcen oder Linaloolen enstehen.

[3]) Vgl. a. a. O.
[4]) C. C. 1930, I 3619.
[5]) C. 1932, II 3796.
[6]) C. 1931, II 329. Parfums de France 9, 60—72 (März 1931).
[7]) J. americ. chem. Soc. 55, 1549—56 (1933), C. 1933, I 3954.
[8]) C. 1933, I 2008.
[9]) C. 1933, II 1442.
[10]) B. 64, 1991—97 (1931), C. 1931, II 2321.

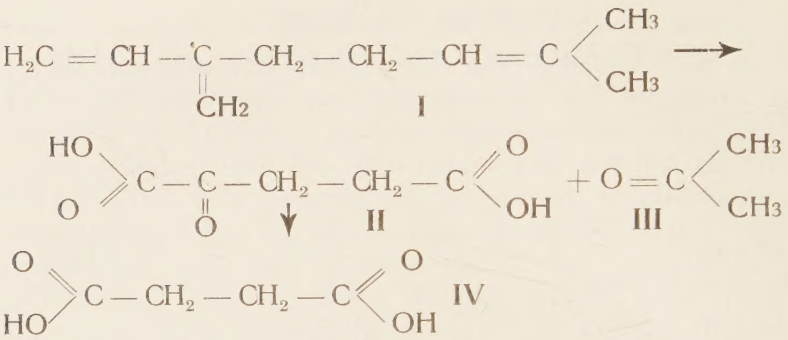
Oxydation von Myrcen.

Bei der Oxydation von Myrcen mit Kaliumpermanganat [1]) sollen Oxalsäure und Bernsteinsäure, mit Chromsäure-Gemisch,[2]) viel Essigsäure und etwas Bernsteinsäure entstehen. Der oxydative Abbau des Myrcens ging mithin sehr weit und gestattete keinen tieferen Einblick in die Struktur des Myrcens. C. I. Enklaar[3]) oxydierte sowohl Ocimen als auch Myrcen mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung. Aus Ocimen erhielt er eine Säure unbekannter Struktur, deren Bleisalz ziemlich große Rhomben mit scharfem Winkelvon im Mittel 43—44° und mit bisweilen etwas gebogenen Rändern bildete. Myrcen dagegen wurde unter denselben Bedingungen zu einer Säure unbekannter Struktur oxydiert, deren Bleisalz häufig in rechtwinkligen Zwillingen und Drillingen vom Aussehen eines H kristallisierte. „Myrcenformen" der Bleisalze traten schon auf bei der Oxydation von Mischungen aus 95 % Ocimen und 5 % Myrcen, und, enthielt das oxydierte Ocimen 1 % Myrcen, so zeigten die erhaltenen Kristalle des Bleisalzes schon merkliche Änderungen der Ocimenformen. Über die chemische Natur der bei der Oxydation von Ocimen und Myrcen mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhaltenen Säure machte Enklaar[4]) keine Angaben. Die Einwirkung von Quecksilber-2-acetat auf Myrcen studierte Jeno Tausz gemeinsam mit Wilh. Peter, H. Wolf und A. Stüber,[5]) ohne aber irgendwelche Reaktionsprodukte zu isolieren.

Um näheren Aufschluß über den Verlauf der Oxydation des Myrcens zu erhalten, wurde diese zunächst mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung bei Gegenwart von Magnesiumsulfat vorgenommen. Es gelang, als Oxydationsprodukte nicht nur Bernsteinsäure, sondern auch α-Ketoglutarsäure und Aceton nachzuweisen. Die Oxydation des Myrcens nahm also folgenden Verlauf:

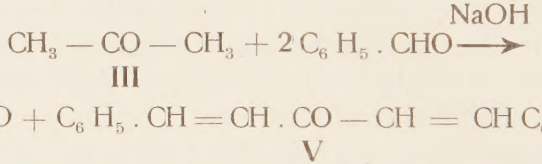
---

[1]) F. W. Semmler, B. 34, 3122 (1901); C. Harries, B. 35, 3259, 3264 (1902).
[2]) A. C. Chapman, Soc. 83, 506 (1903), C. 1903, I 1028, 1355.
[3]) Chem. Weekblad 21, 101—02, 1924; C. C. 1924, II 466.
[4]) s. S. 5 Anm. 3.
[5]) C. 1919, II 125, s. a. C. 1919, IV 389 u. 550.



Der Oxydationsverlauf steht im Einklang mit der heute allgemein angenommenen Formel des Myrcens I, der auch die von Brand und Westerburg [6]) gefundenen optischen Konstanten entsprechen. Myrcen ist also das 2-Methyl-6-methylen-octadien (— 2,7).

Die bei der Oxydation des Myrcens entstandene Bernsteinsäure (IV) wurde als solche vom Fp 185° [7]) (korr.) isoliert, das Aceton (III) sowohl mit Hilfe von Nitroprussidnatrium als auch als Dibenzalaaceton (V) vom Fp 110—111° (korr.) gemäß folgender Gleichung nachgewiesen:



Die α-Ketoglutarsäure (II) konnte sowohl in Form ihres bei 152° (korr.) schmelzenden Phenylhydrazons (VI),[8]) das beim Kochen mit Eisessig in die 1-Phenyl-6-pyridazinon-3-carbonsäure (VII) [9]) vom Fp 172° (korr.) überging, als auch in fester Form von Fp 110,5° (korr.) gewonnen werden.

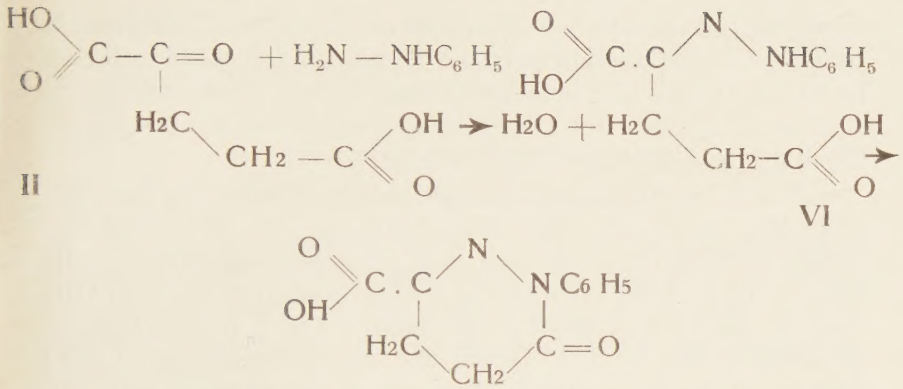
---

[6]) s. S. 1.

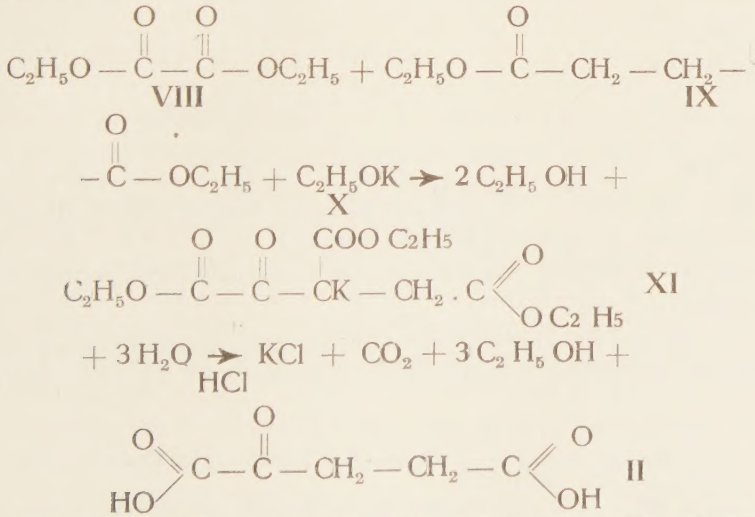
[7]) Beilstein II 603 (1920).

[8]) W. Wislicenus u. M. Waldmüller B. 44, 1571 (1911); Chr. Kelk Ingold Soc. 119, 328 (1921); C. 1921, III, 302. Nach E. E. Blaise und H. Gault, Bl. (4) 9, 451—59 (1911), C. 1911, II 78, soll sich das α-Ketoglutarsäure-Phenylhydrazon bei 260° zersetzen.

[9]) W. Wislicenus u. M. Waldmüller B. 44, 1572 (1911).



Zum Vergleich wurde die α-Ketoglutarsäure nach der Methode von E. B. Blaise und H. Gault[10]) unter Verwendung der von S. Gabriel[11]) mitgeteilten Vorschrift gemäß folgender Gleichung dargestellt:

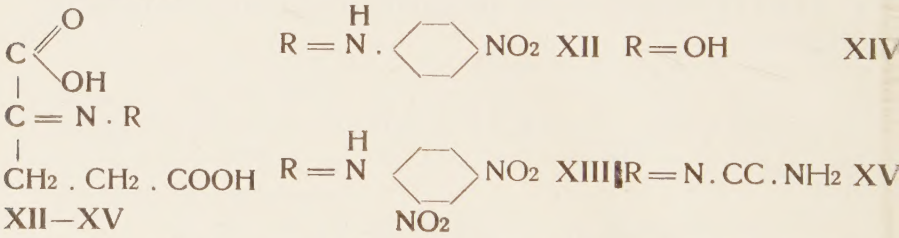


E. E. Blaise und H. Gault[10]) geben den Fp der α-Ketoglutarsäure zu 112—113°, W. Wislicenus und M. Waldmüller[12]) den der aus Essigester und Petroläther umkristallisier-

[10]) C. r. 147, 198 (1908); C. 1908, II 768.
[11]) B 42, 655 (1909).
[12]) B 44, 1571 (1911).

ten Säure zu 115—116°, W. N. Haworth und A. Th. King[13]) zu 116°, P. W. Clutterbuck[14]) zu 112° und Chr. Kelk Ingold[15]) den der aus Aceton und Benzin umkristallisierten Säure zu 113,5° an. Ich erhielt die α-Ketoglutarsäure aus warmem Eisessig vom Fp 112,4—113,2° (korr.).

Aus der synthetischen α-Ketoglutarsäure wurden folgende Abkömmlinge hergestellt: Das Phenylhydrazon (VI), die 1-Phenyl-6-pyridazinon-3-carbonsäure (VII), das p-Nitrophenylhydrazon (XII) vom Fp 169,7—170,2° (korr.), das 2,4-Dinitrophenylhydrazon (XIII) vom Fp 220,7° u. Z. (korr.); das Oxim[16] (XIV) (die α-Oximinoglutarsäure) vom Fp 152° (korr.) und das Semicarbozon[17]) (XV) vom Fp 203,8—204,5° (korr.), während in der Literatur 220° angegeben wird. Die Ursache für diese Abweichung bedarf noch der Aufklärung.



Auch das Silber- und das Bleisalz der α-Ketoglutarsäure wurden hergestellt; ob letzteres mit dem von C. I. Enklaar[18]) aus Myrcen erhaltenen Bleisalz identisch ist, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

Bei der Behandlung von Myrcen mit ozonhaltigem Sauerstoff wurde Aceton als p-Nitrophenyl-hydrazon vom Fp 148° (korr.)[19])

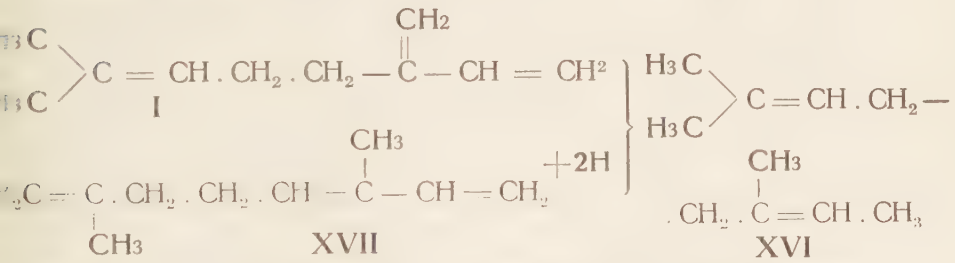
---

[13]) Soc. 101, 1979 (1912).
[14]) Biochemical. Journal 21, 512—21 (1927). C. II, 1724.
[15]) Soc. 119, 328 (1921).
[16]) Nach E. E. Blaise und Gault, Bl. (4) 9, 457 (1911); C. 1911, II 78, schmilzt die α-Oximinoglutarsäure von 140° an, nach Wolff, A 260, 112 (1890), bei 152° und nach W. Wislicenus und R. Grützner B 42, 1940 (1909) ebenfalls bei 152°.
[17]) E. E. Blaise und H. Gault Bl. (4) 9, 456 (1911). C. 1911, II 78; Chr. Kelk Ingold, Soc. 119, 328 (1921). C. 1921, III 302; P. W. Clutterbuck, Biochem. Journ. 21, 512—21 (1927); C. 1927, II 1724.
[18]) Chem. Weekblad 21, 101—102 (1924), C. 1924, II 466.
[19]) Beilstein XV 469 (1932).

und Acetonsuperoxyd[20]) vom Fp 131—132°) sicher erhalten, was nach dem oben Gesagten nicht überrascht. Die übrigen Spaltprodukte konnten nicht charakterisiert werden.

II. Dihydromyrcen, Dihydroocimen, 2,6-Dimethyloctadien (—2,6) $C_{10}H_{18}$.

Ein als 2,6-Dimethyloctadien (—2,6) (XVI) angesprochener Kohlenwasserstoff wurde zuerst von F. W. Semmler[1]) durch Reduktion von Myrcen (I) und später von C. I. Enklaar[2]) durch Reduktion von Ocimen (XVII) oder Alloocimen mit Natrium in Alkohol erhalten:

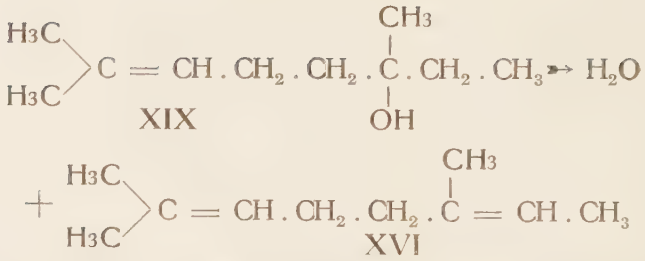


Durch langsame Destillation von α-Methylgeraniumsäure (XVIII) gewann Tiffenau[3]) einen Kohlenwasserstoff, den er ebenfalls als 2,6-Dimethyl-octadien (—2,6) (XVI) ansah.

Yasuhiko Asahina[4]) reduzierte ebenfalls Ocimen mit Natrium und Alkohol zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, den er als Dihydroocimen bezeichnete und der wohl mit dem von C. I. Enklaar (s. o.) auf die gleiche Weise erhaltenen Kohlenwasserstoff identisch ist. René Escourrou[5]) führte Äthylmethylheptenol (XIX) durch Wasserspaltung mit Metaphosphorsäure in 2,6-Dimethyl-octadien (—2,6) (XVI) über:

[20]) A. v. Bayer und V. Villiger, B 32, 3632 (1899); 33, 858 (1900); C. Harries u. H. Türk, B 38, 1631, 1634 (1905); Pastureau C. r. 140, 1592 (1905).

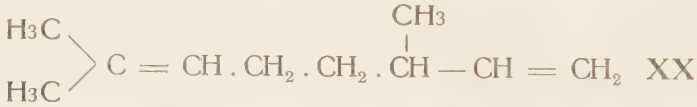
[1]) B 34, 3126 (1901).
[2]) R. 26, 164, 174 (1907); C. 1907, II 679.
[3]) C. r. 146, 1154 (1908); C. 1908, II 248.
[4]) Acta phytochimica 1, 67–89 (1923); C. 1923, III 248.
[5]) Bl. (4) 39, 1121—38 u. 1249–54 (1926); C. 1926, II 2297 u. 3032.



XIX XVI

B. A. Arbusow[6]) erhielt durch Isomerisation von α-Pinen einen aliphatischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der nach seinen Ansichten wohl identisch ist mit dem Alloocimen von C. I. Enklaar.[7]) Dieser Kohlenwasserstoff nahm bei der Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung 2 Atome Wasserstoff auf und ging in ein stark nach Apfelsinen riechendes, dem Dihydroalloocimen gleichendes Diterpen $C_{10}H_{18}$ über, dessen Konstanten in der weiter unten folgenden Tabelle eingetragen sind.

F. W. Semmler[8]) hatte beim Erhitzen von Linalool mit Zinkstaub auf 225°[9]) einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ erhalten, den er Linaloolen nannte, und dem er die Formel XX zuwies, also als 2,6-Dimethyloctadien (—2,7) ansah:



Nach einer von W. Longinow aufgestellten Regel haben acyklische Di- und Tetrahydroterpene mit endständigen Doppelbindungen niedrigere Konstanten als die mit innenständigen Doppelbindungen. Daraus ziehen W. Longinow und R. Khasanowa[9]) den Schluß, daß dem Linaloolen von Semmler nicht die Formel XX, sondern die Formel XVI zukommt, es soll mithin nicht das 2,6-Dimethyl-octadien (—2,7), sondern Dihydromyrcen also 2,6-Dimethyl-octadien (—2,6) sein. Die Verfasser belegen ihre Ansicht mit folgenden Daten:

[6]) C. 1933, II 2126.
[7]) Rec. 36, 215—46 (1917); C. 1917, I 573 ff.
[8]) B 27, 2520 (1894); 34, 3127 (1901).
[9]) Bl. (4) 51, 636—39; C. 1932, II 1294; s. a. W. Longinow u. E. Margoliss, Bl. (4) 45, 156—57; C. 1929, I 2631.

Echtes Linaloolen: Kp = 161—162°; D_4^{20} = 0,7601;
nD^{20} = 1,4362 (XX).
Semmlers Linaloolen: Kp = 171—173,5°; D_4^{20} = 0,7802;
nD^{20} = 1,4401.
Dihydromyrcen (XVI): Kp = 165—168°; D_4^{20} = 0,7811—0,7918;
nD^{20} = 1,4510—1, 4550.

Es gelang den Autoren, auch echtes Linaloolen über $C_{10}H_{20}Br_2$ zum Dihydromyrcen (XVI) mit Kp = 168—170°; nD^{20} = 1,4545 zu isomerisieren. Da Dihydromyrcen (XVI) durch katalytische Hydrierung von Myrcen (I) noch nicht dargestellt worden ist, wurde Myrcen in Gegenwart von 5%iger, nach C. Mannich und E. Thiele[10]) bereiteter Palladiumtierkohle so lange mit Wasserstoff von Raumtemperatur unter gewöhnlichem Druck geschüttelt, bis 1 Mol Myrcen etwa 1 Mol Wasserstoff aufgenommen hatte. Die Kurve I zeigt, daß Myrcen unter dem Einfluß von 5%iger Palladiumtierkohle 1 Mol Wasserstoff recht schnell aufnimmt, daß aber dann die Wasserstoffaufnahme sehr viel langsamer verläuft.[11]) Es ist also möglich, Myrcen unter den gewählten Bedingungen partiell zum Dihydromyrcen zu reduzieren.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ reagierte unter den von O. Diels und K. Alder[12]) beim Myrcen angewandten Versuchsbedingungen nicht mit Maleinsäureanhydrid und zeigte die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Konstanten, welche durch die in der Literatur von anderen Chemikern angegebenen ergänzt sind. (S. Tabelle S. 12). Die bestimmten optischen Konstanten entsprechen denjenigen für einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ mit 2 isolierten Doppelbindungen sehr gut.

Bereits C. I. Enklaar[13]) hat sein Dihydromyrcen sowohl mit Kaliumpermanganat als auch mit Ozon oxydiert. Im ersteren Falle erhielt er zunächst ein syrupartiges Glykol und aus diesem bei weiterer Oxydation Aceton, Essigsäure und wenig Laevulinsäure. Im zweiten Falle entstand ein öliges Ozonid, das bei der Zersetzung mit Wasser Aceton, Laevulinsäure, Essigsäure und

[10]) Ber. Dtsch. pharm. Ges. 26, 36 (1916).
[11]) Diese und folgende Kurven.
[12]) Liebigs Ann. 470, 62—103 (1929); s. a. K. Brand und G. Westerburg Arch. d. Pharmaz. u. Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 1931, 269, 370 ff.
[13]) R. 26, 165 (1907) und R. 27, 426, 431 (1908).

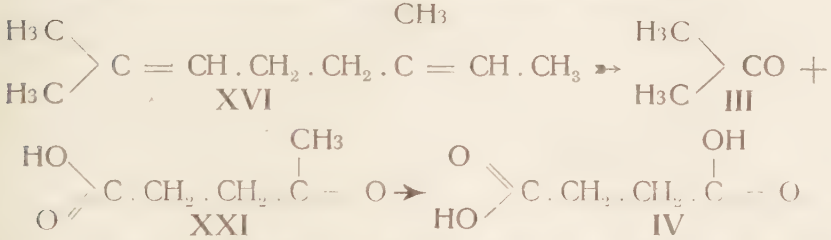
	Semmler	Enklaar	Tiffeneau	Asahina	Escourrou	Arbusow	Priesner
Kp.	171,5—173,5	166 bis 168°/761 mm 75°/30 mm	165 bis 67°/750 mm	68—70°/28 mm	165 bis 166°/737 mm 89°/52 mm	167—168°	167,5°/742 mm 78°/42 mm
d	d_{20}=0,7803	d_{15}=0,7792 d_{4}^{21}=0,775	d^{0}=0,7916 $d^{14,4}$=0,7811	d_{4}^{17}=0,7778	d_{12}=0,7918	d_{0}^{15}=0,7745 d_{0}^{20}=0,7708	d_{4}^{20}=0,7804
n_α		1,4500/21°					1,44461/20°
n_D	1,4501	1,4507/17° 1,4497/19°	1,45102/15,3°	1,45612	1,45245/15°	1,4578/15° 1,4560/20°	1,4484/17° 1,44726/20°
n_β							1,45547/20°
n_γ		1,4700/21°					

		$M\alpha$	M_D	$M\beta$	$M\beta-\alpha$
	Gef.	47,08	47,32	48,07	0,99
$C_{10}H_{18}F_2$	Ber.	47,16	47,34	48,09	0,93

wahrscheinlich auch Laevulinaldehyd und Malondialdehyd lieferte. Der Verlauf der Oxydation entsprach also der Formel (XVI)

Das aus Myrcen erhaltene Dihydromyrcen wurde gleichfalls mit Permanganat und zwar in wässriger Lösung bei Gegenwart von Magnesiumsulfat oxydiert. Als Spaltprodukte konnten zunächst Aceton (III) mit Hilfe von Nitroprussidnatrium und als Aceton (-p-nitrozhenyldrazon) vom Fp 148° (korr.) [14]) sowie als Dibenzalaceton (V) vom Fp 111,5—112° [15]) nachgewiesen wurde. Ferner wurden Bernsteinsäure (IV) vom Fp 185,1° (korr.) [16]) sowie Laevulinsäure (XXI), letztere in Form ihres bei 204° schmelzenden 2,4-Dinitrophenylhydrazon,[17]) isoliert.

Die Oxydation zeigte mithin folgenden Verlauf:



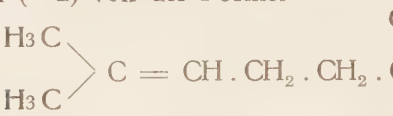
Demnach dürfte kein Zweifel darüber bestehen, daß auch das aus Myrcen durch Hydrierung mit 5% Palladiumtierkohle erhaltene Dihydromyrcen $C_{10}H_{18}$ 2,6-Dimethyl-octadien (—2,6) (XVI) ist.

III. Tetrahydromyrcen, 2,6-Dimethyl-octen (—2) $C_{10}H_{20}$.

Wendet man bei der Hydrierung von Myrcen eine größere, die doppelte Menge an Palladiumtierkohle an, so kann man auch die Hydrierung in einem Zuge bis zum Tetrahydromyrcen $C_{10}H_{22}$ durchführen, wie die Kurve II zeigt. Aber auch die Überführung von Dihydromyrcen $C_{10}H_{20}$ in Tetrahydromyrcen $C_{10}H_{22}$ gelingt unter Anwendung von Platinmohr als Katalisator ohne Schwierigkeiten, wie aus der Kurve I hervorgeht.

[14]) Beilstein XV 469 (1932).
[15]) Beilstein VII 501 (1925).
[16]) Beilstein II 603 (1920).
[17]) R. Pummerer, G. Ebermayer und K. Gerlach, B 64, 806 (1931), geben den Fp. des Laevulinsäure (—2,4-dinitrophenylhydrazon) zu 203° an.

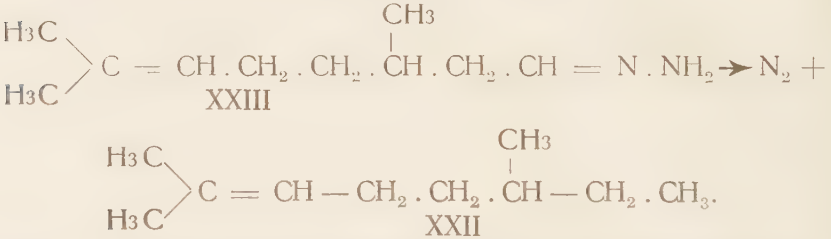
Der erhaltene Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ ist farblos und zeigt einen an Muskatnuß erinnernden Geruch. Auf Grund seiner weiter unten beschriebenen Eigenschaften muß er als das 2,6-Dimethyl-octen (—2) von der Formel



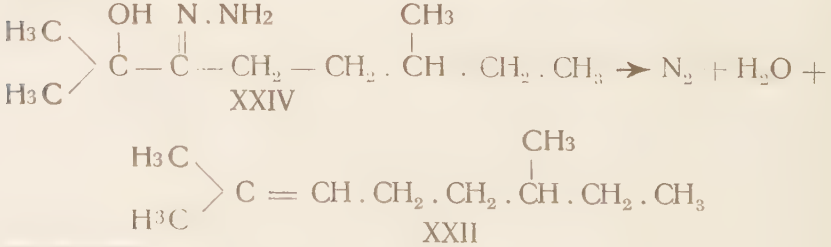
XXII.

angesprochen werden, das schon von anderer Seite und auf andere Weise hergestellt wurde.

Der von Chablay[1]) als Dimethylocten $C_{10}H_{20}$ (XXII) beschriebene Kohlenwasserstoff hat sich als 2,6-Dimethyloctadien $C_{10}H_{18}$[2]) erwiesen. Erhalten wurde 2,6-Dimethylocten (—2) aus dem Hydrazon des d-Citronellals (XXIII) von N. Kishner[3]) durch Destillation über festem Kaliumhydroxyd und von L. Wolff[4]) durch Erhitzen mit Natriumäthylat auf 170°.



Auch durch Erwärmen des Hydrazons vom 2,6-Dimethyloctenol (—2)-on (—3) (XXIV) mit Kaliumhydroxyd und platinierten Tonstückchen konnte N. Kishner[5]) 2,6-Dimethylocten (—2) gewinnen:



[1]) Cr. **143**, 123 (1906).
[2]) Chablay, A. ch. (9) **8**, 200 (1917).
[3]) Journ. Russ. **43**, 955 (1911); C. 1911, II 1925.
[4]) A. **394**, 104 (1912).
[5]) Journ. Russ. **45**, 985 (1913); C. 1913, II 2132.

Vielleicht ist auch der von B. A. Arbusow[6]) aus dem α-Pinen über den aliphatischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ bei der Hydrierung mit Cu-Katalysator nach Adkins erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ 2,6-Dimethyl-octen (—2).

Die in der folgenden Tabelle mitgeteilten Daten, welche durch die von anderen Chemikern mitgeteilten ergänzt sind, wurden an einem aus Dihydromyrcen mit Platinrohr erhaltenen Tetrahydromyrcen gefunden.

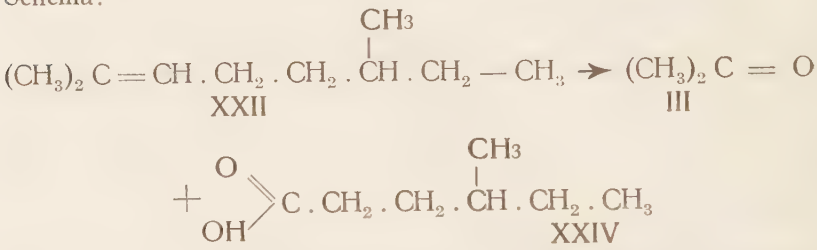
	Kishner	Wolff	Priesner	
Kp	163-64°/757 mm	162°/743 mm	161°/741 mm 63° 25 mm	160-61° 747,7 mm 59°/20 mm
d	$d_0^{20} = 0{,}7533$	d_4^{20} 0,7558	$d_4^{22{,}0}$ 0,7433	d_4^{15} 0,7486
$n\alpha$			1,42289/15°	
n_D	1,4304/20°	1,4303/20°	1,425 46/15°	
$n\beta$			1,43136/15°	
M_D		47,95	47,91	

		$M\alpha$	M_D	$M\beta$	$M\beta$-α
	Gef.	47,66	47,91	48,50	0,84
Ber. f. $C_{10}H_{20}$	F	47,66	47,91	48,51	0,85

Bereits N. Kishner[7]) hat die Oxydation seines aus Citronellal erhaltenen 2,6-Dimethyl-octens (—2) (XXII) durchgeführt und dabei die neben Azeton und einem Ketonalkohol γ-Methylcapronsäure (XXIV) erhalten. Auch das aus Myrcen bezw. Dihydromyrcen bereitete 2,6-Dimethylocten (—2) wurde mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung bei Gegenwart von Magnesiumsulfat oxydiert. Es wurde Aceton (III) und γ-Methylcapronsäure erhalten. Ersteres wurde durch Nitroprussidnatrium und als Dibenzalaceton

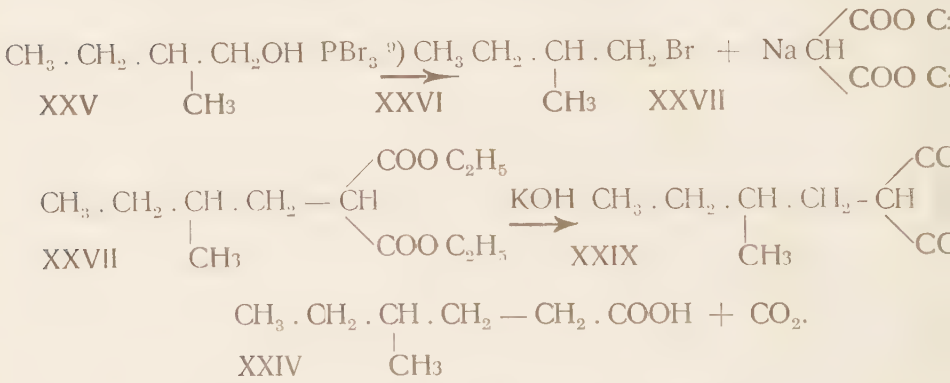
[6]) C. 1933, II 2126.
[7]) Journ. Russ. 43, 951—62 (1911); C. 1911, II 1926.

(V) vom Fp 111° [8]) charakterisiert, letztere konnte an ihrem Kp 219—220° sowie am Schmelzpuknt (92°) ihres Amids erkannt werden. Der Oxydationsverlauf entspricht mithin folgendem Schema:



und zeigt, daß das Tetrahydromyrcen aus Myrcen 2,6-Dimethyl-octen (—2) (XXII) ist.

Um die aus Tetrahydromyrcen erhaltene γ-Methylcapronsäure (XXIV) näher zu charakterisieren und mit einem auf ganz unzweideutigem Wege erhaltenen Produkte vergleichen zu können, wurde die γ-Methylcapronsäure (XXIV) auf dem durch folgende Gleichungen wiedergegebenen Wege synthetisiert:



1-Brom-2-methylbutan (XXVI) wurde nach einer von H. O. Jones [9]) für 1-1-Brom-2-methylbutan angegebenen Vorschrift bereitet. Für die übrigen Umsetzungen lagen Vorschriften in der zugänglichen Literatur nicht vor, sie wurde in Anlehnung an ähnliche

[8]) s. S. 16 Anm. 2.
[9]) Soc. 87, 138 (1905); C. 1905, I 1009.

bekannte Reaktionen durchgeführt. Die physikalischen Konstanten einiger Reaktionszwischenprodukte sind im Versuchsteil aufgeführt, ebenso einige Salze der (2-Methylbutyl)-malonsäure (XXIX).

Die aktive γ-Methylcapronsäure oder γ-Methylhexansäure (XXIX) wurde von I d a W e l t [10]) aus dem aktiven (2-Methylbutyl)-acetessigester vom Kp $_{760}$ mm 221° und von N. K i s h n e r [11]) durch Oxydation von aktivem 2,6-Dimethylocten (— 2) vom Kp 213° erhalten. K i s h n e r gibt für die d-γ-Methylcapronsäure folgende Daten an: d_4^{20} = 0,9228; ^nD = 1,4198; $[\alpha]D$ = + 8,85° in Äther. Ich fand: Kp $_{19}$ = 118—120° (korr.); d_4^{20} = 0,9197; $n\alpha^{20}$ = 1,42158; $^nD^{20}$ = 1,42327; $n\beta^{20}$ = 1,42743.

	Mα	MD	Mβ	Mβ-α
Gef.	35,92	36,05	36,36	0,44
Ber. $C_7H_{14}O_2$	35,89	36,06	36,45	0,56

Mol. Gew. 130,11.

Zur näheren Charakterisierung der γ-Methylcapronsäure (XXIV) wurden über deren Chlorid das γ-Methylcapronsäure-amid vom Fp 93—93,5° (korr.) (XXX) und das γ-Methylcapronsäure-anilid vom Fp 68,8—69,4° (korr.) (XXXI) hergestellt:

$$CH_3 . CH_2 . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} . CH_2 . CH_2 . CO . NH_2 \qquad XXX$$

$$CH_3 . CH_2 . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} . CH_2 . CH_2 . CO . NH . C_6H_5 \qquad XXXI$$

IV. Hexahydromyrcen, 2,6-Dimethyloctan $C_{10}H_{22}$.

2,6-Dimethyloctan (XXXIV) wurde von R e f o r m a t s k i und M a c k o w n i k o w [1]) aus bulgarischem Rosenöl mit Jodwasserstoff sowie von R. W i l l s t a e t t e r und E. W. M a y e r [2]) durch

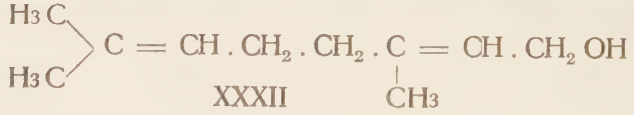
[10]) C. r. 119, 855—58 (1895); C. 1895, I 15; A. ch. (7) 6, 132 (1895); C. 1895, II 635.

[11]) J. Russ. 43, 951—62; C. 1911, II 1926. Wahrscheinlich ist auch die von G. Ciamician und P. Silber, B 41, 1078 (1908), beim Belichten von 1-Methylcyclo-hexanon (—4) erhaltene Methylhexansäure vom Kp 217—218° γ-Methylcapronsäure.

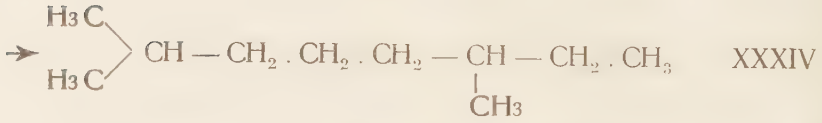
[1]) J. Russ. 24, 679 (1892).

[2]) B. 41, 1478 (1908).

Hydrierung von Geraniol (XXXII) in ätherischer Lösung mit Platinschwarz neben 2,6-Dimethyloctanol (—8) (XXXIII) erhalten:



XXXII XXXIII



XXXIV

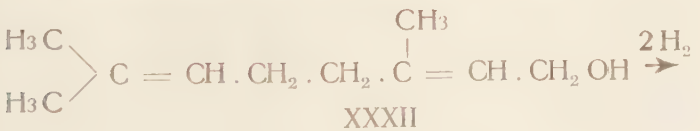
C. I. Enklaar[3]) erhielt das 2,6-Dimethyloctan bei der Hydrierung von Ocimen, Linalool und Geraniol mit Nickel bei 130° und neben 2,6-Dimethyloctanol (—6) aus Linalool oder 2,6-Dimethylocten (—2)-ol (—6) mit Nickel und Wasserstoff bei 130—140°. Bei der Reduktion von d-2,6-Dimethylocten (—2) (XXII) mit Jodwasserstoff oder mit Nickel und Wasserstoff bei 170° entsteht nach N. Kishner[4]) das d-2,6-Dimethyloctan (XXXIV); aus 2,6-Dimethyloctadien dagegen mit Nickel und Wasserstoff bei 150° das i-2,6-Dimethyloctan (XXXIV). Vavon[5]) erhielt das i-2,6-Dimethyloctan (XXXIV) bei der Hydrierung von Citral in ätherischer Lösung unter dem Einfluß von Platin und Yasuhiko Asahina[6]) aus Ocimen oder Dihydroocimen durch katalytische Hydrierung in Eisessig. René Escourrou[7]) führte 2,6-Dimenthyloctenol (—6) (XIX) sowie 2,6-Dimethylocten in ätherischer Lösung unter dem Einfluß von Platin und Wasserstoff in 2,6-Dimethyloctan über (XXXIV). Nach H. Rupe und Georges Lang[8]) bildet sich 2,6-Dimethyloctan (XXXIV) bei der Reduktion von 2,6-Dimethyl-2,6-dibromocten

[3]) B. 41, 2084 (1908); R. 27, 412 (1908).
[4]) J. Russ. 43, 959 (1911); C. 1911, II 1925; J. Russ. 45, 1785 (1914); C. 1914, I 1497.
[5]) A. ch. (9) 1, 169 (1914). C. 1914, I 1504.
[6]) Acta phytochim. 1, 67—69; C. 23, III 248.
[7]) Bl. (4) 43, 1101—15 (1928); C. 1929, I 221.
[8]) Helv. chim. Acta, 12, 1133—41; C. 1930, I 530.

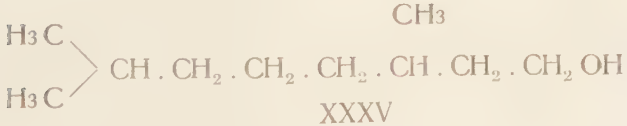
$C_{10} H_{20} Br_2$ mit Zinkstaub und nach B. A. Arbusow[9]) bei der Hydrierung des aus α-Pinen erhaltenen aliphatischen Kohlenwasserstoffs $C_{10} H_{16}$ mit Nickel bei 170°.

Wie die Kurve I, MD zeigt, bietet die Überführung von Dihydromyrcen (2,6-Dimethyloctadien-2,6) (XVI) in 2,6-Dimethyloctan (XXXIV) mit Hilfe von Platinschwarz keine Schwierigkeiten. Die folgende Tabelle zeigt die physikalischen Eigenschaften des aus Myrcen über Dihydromyrcen gewonnenen 2,6-Dimethyloctans (XXXIV) und die über diesen Kohlenwasserstoff in der Literatur angegebenen Daten. (s. Tabelle S. 20).

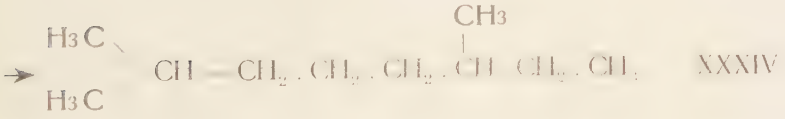
Zum Vergleich mit dem aus Myrcen über Dihydromyrcen dargestellten 2,6-Dimethyloctan (XXXIV) sollte der gleiche Kohlenwasserstoff durch Hydrierung von Geraniol (XXXII) nach den Angaben von R. Willstaetter und E. W. Mayer[10]) dargestellt werden. Es gelang aber nicht, auf diesem Wege zum Ziele zu kommen, die Hydrierung kam, wie die Kurve III zeigt, fast zum Stillstand, als die für die Bildung von Tetrahydrogeraniol (XXXV) nötige Wasserstoffmenge aufgenommen worden war:



XXXII



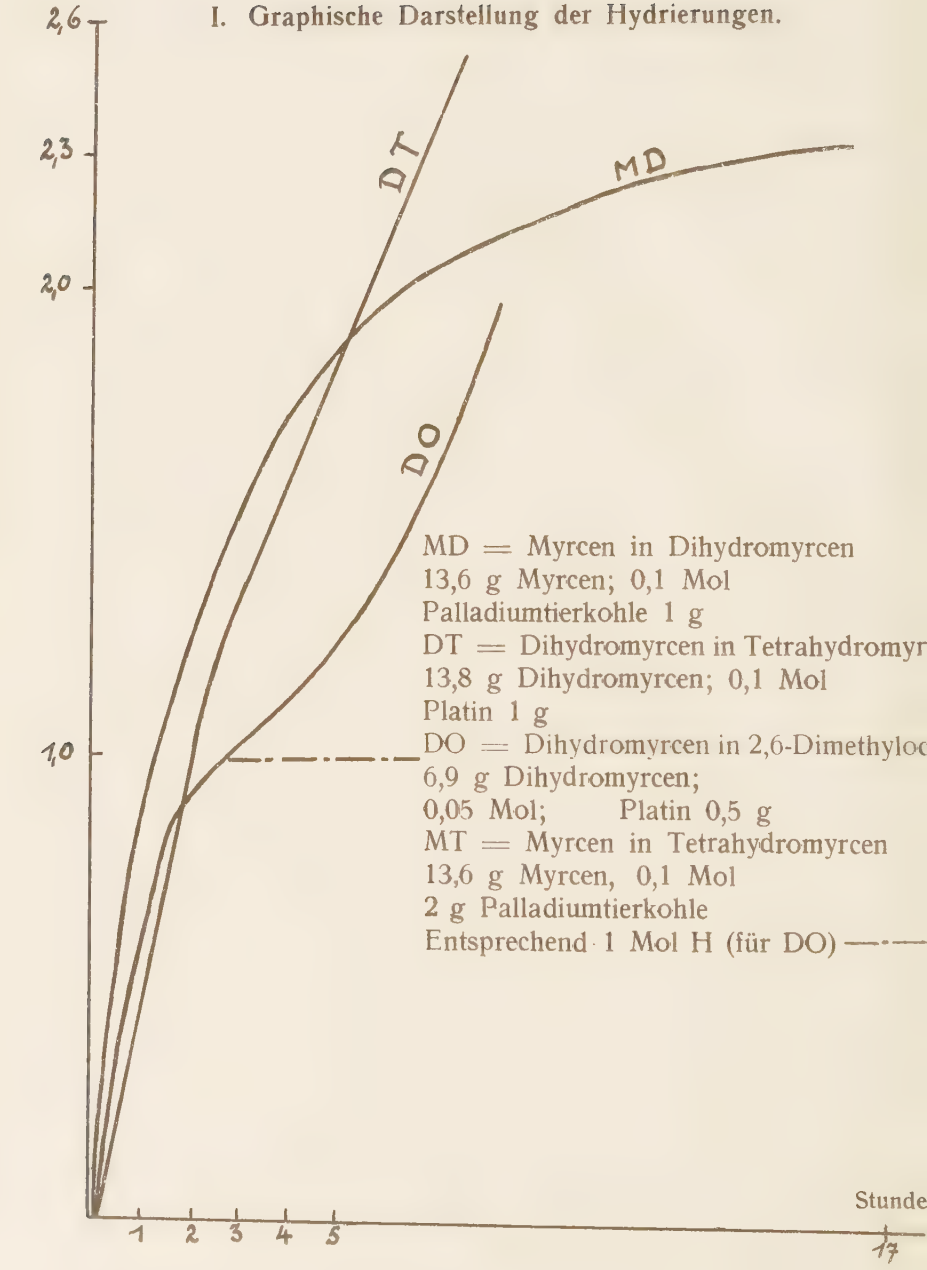
XXXV



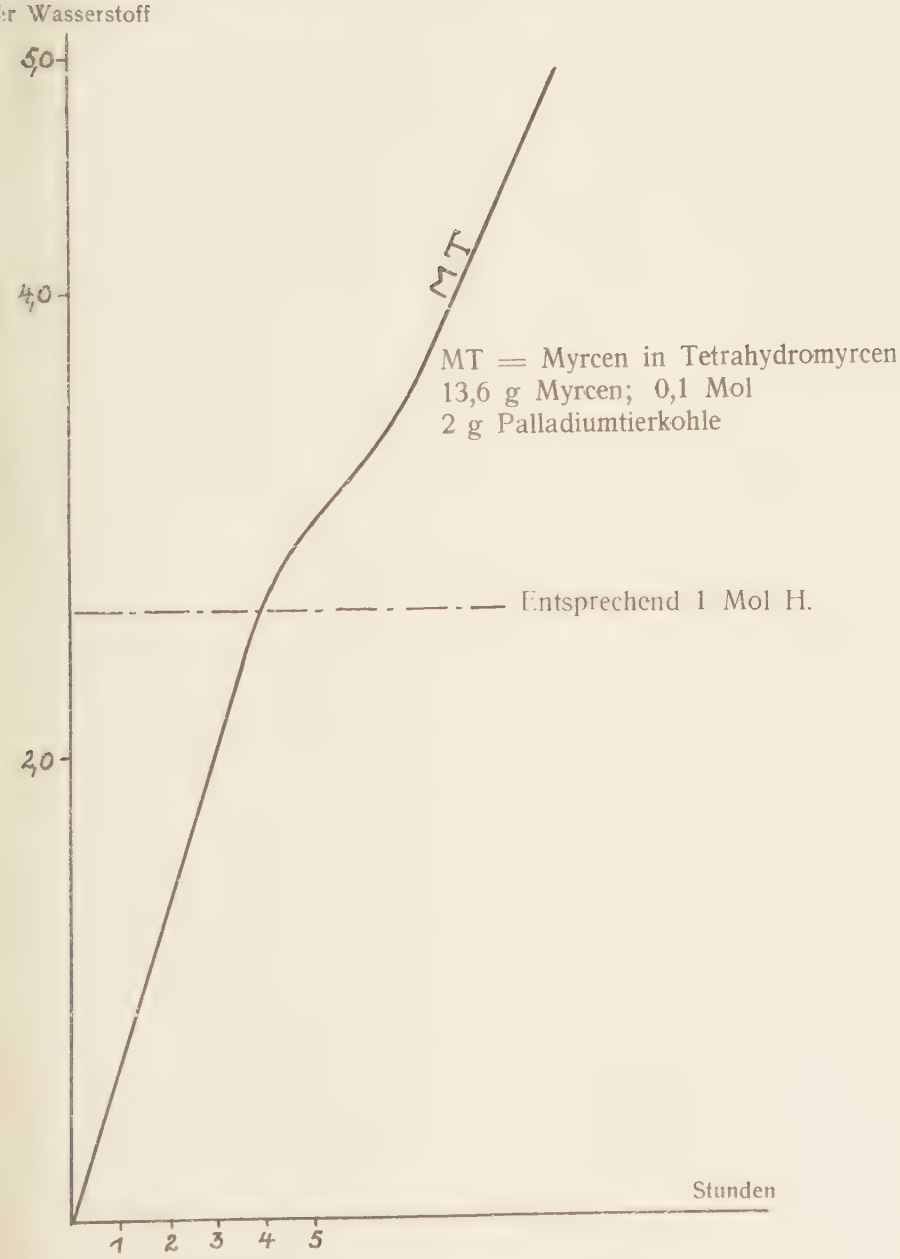
XXXIV

[9]) C. 1933, II 2126.
[10]) B. 41, 1478 (1908).

I. Graphische Darstellung der Hydrierungen.



II. Graphische Darstellung der Hydrierung.



	Priesner	Willstätter	Enklaar	Kishner	Vavon	Asahina	Escourrou	Arbusow
Kp.	$56^0/_{20\,mm}$ $61^0/_{25}$ „ $158{,}5^0/_{747{,}7\,mm}$	$156{,}5\text{-}158^0$ bei 724mm	Aus Ocimen: $160\text{-}61^0/_{740\,mm}$	$159\text{-}159{,}5^0/_{742}$ $160\text{-}161^0/_{772}$ $158\text{-}159{,}5^0/_{776\,mm}$		159^0	$158\text{-}59^0$ bei 760 mm	$49{,}5^0/_{13\,mm}$ $159{,}5^0/_{758\,mm}$
d	$d^{15}_{45} = 7345$	$d^{0}_{4} = 0{,}741$ $d^{20}_{4} = 0{,}730$	$d^{15}_{4} = 0{,}7327$	$d^{20}_{4} = 0{,}7313$ $d^{20}_{4} = 0{,}7301$ $d^{20}_{4} = 0{,}7278$	$d^{15}_{4} = 0{,}733$	$d^{15}_{4} = 07348$	$d_{11} = 0{,}7410$	$d^{20}_{0} = 0{,}7301$
n_α	1,41176/15°							
n_D	1,41379/15°		1,4132/15°	1,4110 1,4109 1,4100	1,414/15°	1,41406/15°	1,41611/11°	1,4117/20° 1,4152/13°
n_β	1,41915/15°							

H. Rupe und G. Lang: Kp_{76} mm = 90—93°.

	M_α	M_D	M_β	$M_{\beta-\alpha}$
Gef.:	48,14	48,35	48,90	0,760
Ber. $C_{10}H_{22}$	48,16	48,37	48,91	0,751

Mol. Gew. 142,17

Folgende Tabelle enthält die Konstanten des erhaltenen Tetrahydrogeraniols und die, welche von anderen Chemikern angegeben werden.

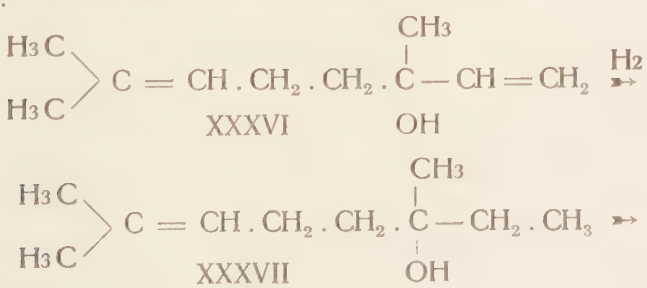
	Kp	d	n_α	^nD	n_β
Priesner	118 °/20 mm	$d_4^{20} = 0{,}8279$	1,434062	1,43607	1,44042
R. Willstaetter u. Mayer	98 °/7,5 mm	$d_4^0 = 0{,}840$			
Buveault u. Blanc [1])	118 °/15 mm	$d_4^0 = 0{,}849$			
Ipatiew [2])	101—102 °/10 mm	$d_{18} = 0{,}8280$			
Vavon [3]		$d_4^{18} = 0{,}830$	1,438		

Paal [4]) gibt für Tetrahydrogeraniol Kp 18 mm 112—113 ° an.

Gef.	49,75	49,95	50,39	0,64
Ber. $C_{10}H_{22}O$	49,60	49,90	50,44	0,75

Mol.-Gew. 156,15.

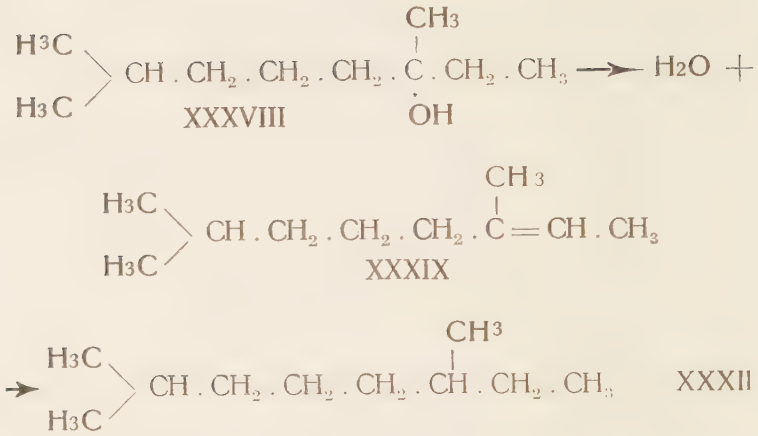
Da also der Versuch, vom Geraniol unmittelbar zum 2,6-Dimethyloctan zu gelangen, mißglückte, wurde Linalool (XXXVI) zum Tetrahydralinalool (XXXVIII) hydriert und dieses mit Hilfe von Chlorzink in 2,6-Dimethylocten (XXXIX) verwandelt, welches ohne Schwierigkeiten zum 2,6-Dimethyloctan (XXXIV) hydriert werden konnte:



XXXVI

XXXVII

[1]) Bl. (3) 31, 1209; D. R. P. 164 294; C. 1905, II 1700.
[2]) B. 45, 3221 ff. (1912).
[3]) A. ch. (9) 1, 171 (1914).
[4]) D. R. P. 298 193; C. 1917, II 145.



Übrigens gelang es auch ohne Schwierigkeiten, Linalool mit Platinmohr nur partiell zum Dihydrolinalool oder 2,6Dimethyl-octen-2-ol (—6) (XXXVII) zu hydrieren. Der erhaltene Alkohol zeigte die von C. I. Enklaar,[5]) K. von Auwers, Schimmel & Co. und anderen angegebenen Eigenschaften:

	Kp	d	n_D	M_D
Priesner	84—85 °/17 mm	$d_4^{15} = 0{,}8606$	1,45477/15 °	49,21 Gef.
		$d_4^{17,6} = 0{,}8577$		49,43 Ber.
Enklaar[5])	94—94,5 °/14 mm	$d_4^{15} = 0{,}8695$	1,4569/15 °	
v. Auwers [6]) u. Moosbrugger	100—102 °/19 mm	$d_4^{15,9} = 0{,}8572$	1,4555/15,9 °	
Schimmel [7])	92—92,5 °/13 mm	$d_{15}^{15} = 0{,}8563$	1,45591	

Unter Verwendung einer größeren Menge Platinmohr wurde das Tetrahydralinalool oder 2,6-Dimethyloctanol (—6) erhalten. Kurven III und IV zeigen den Verlauf der Hydrierung des Linalools.

[5]) R. 27, 415 (1908). C. 1908, II 1926.
[6]) A. 387, 187 (1912)). C. 1912, I 987.
[7]) C. 1912, I 245. Geschfts. Ber. Okt. 1911.

Folgende Tabelle gibt die von mir und anderen für Tetrahydralinalool erhaltenen Konstanten wieder:

	Kp	d	n_D	M_D	
Priesner	87°12'	d_4^{15}=0,8381	1,43898/15°	49,65	Ber. 49,90
C.I.Enklaar[8])	88°-88,5° 14 mm	d_4^{15}=0,836	1,4388/15°	49,7	
R. Locquin u. Barbier[9])	86°-88° 10 mm	d_4^0=0,851			
O. Wallach [10])	195,5°-197°	d_{20}=0,8280	1,4335/20°	49,65	

Die von mir gefundenen Konstanten zeigten keine Änderung, nachdem das Tetrahdyralinalool wiederholt mit Platinmohr und Wasserstoff geschüttelt worden war.

Beim Erwärmen von Tetrahydrolinalool (XXXVIII) mit Chlorzink auf 170° wurde Wasser abgespalten und 2,6-Dimethylocten (—6) (XXXIX) erhalten. Es zeigte folgende Konstanten:

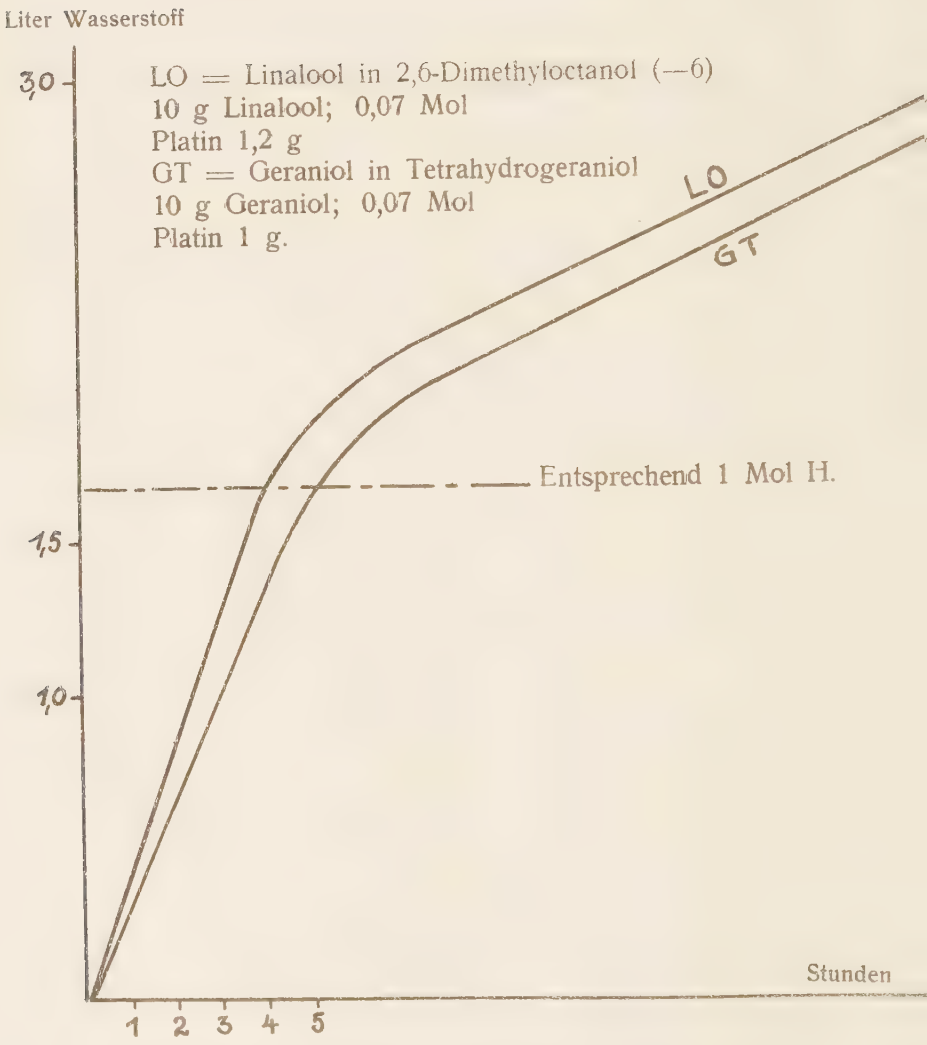
	Kp	d	$n\alpha$	n_D	$n\beta$
Priesner	57-58°17mm 59°/20 mm	d_4^{15}0,7572 d_4^{20}0,7542	1,4293/25°	1,43201/15° 1,43030/20°	1,43812/15°
Barbier u. Lacquin[11])	162°				
O.Wallach[12])	162-163°	d_{20}=0,7490 d_{21}=0,7475		1,4273/20° 1,4268/21°	

	$M\alpha$	M_D	$M\beta$	$M\beta$-α
Gef.	47,75	48,01	48,60	0,85
Ber. für $C_{10}H_{20}F$	47,66	47,91	48,51	0,85

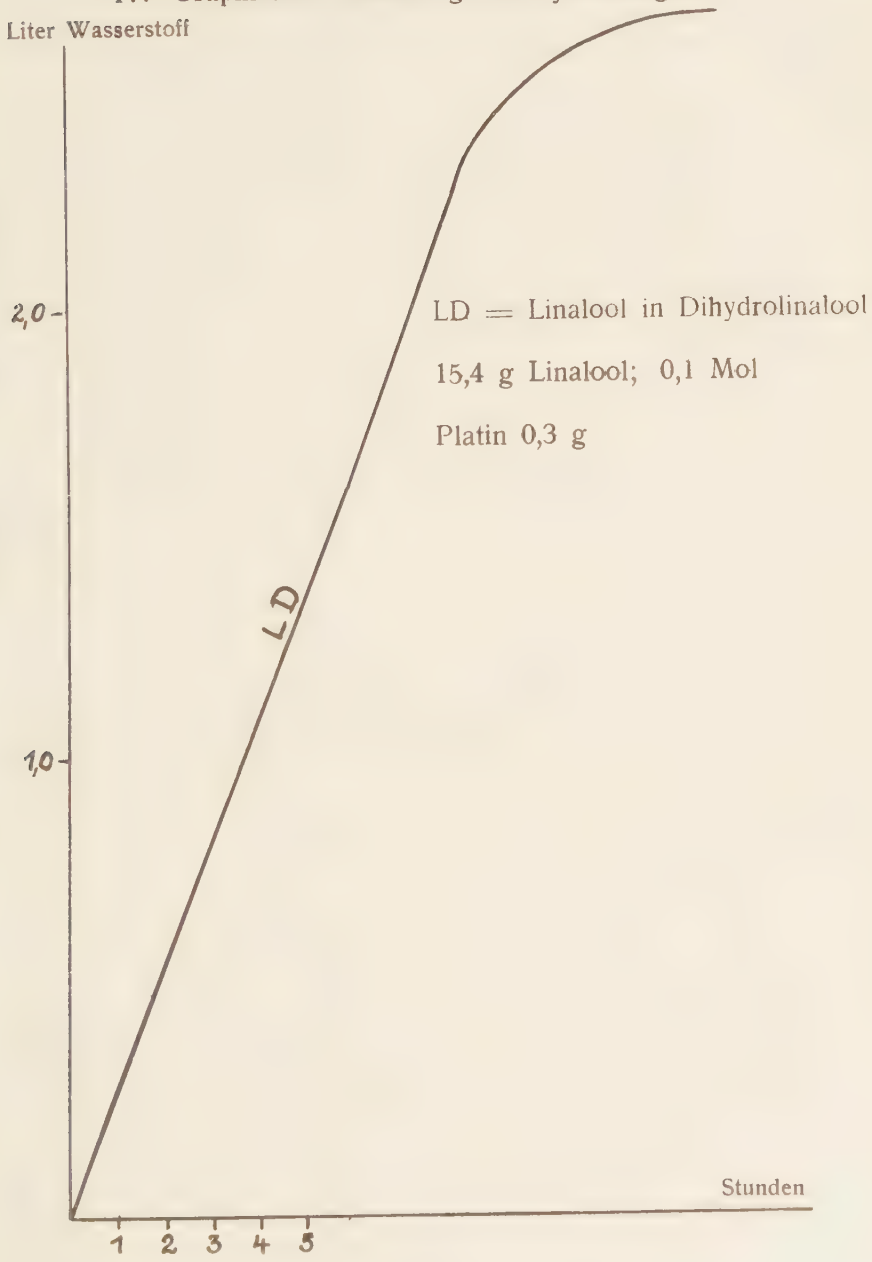
Das so gewonnene 2,6-Dimethylocten (—6) ging beim Behandeln mit Wasserstoff und Platinmohr ohne Schwierigkeiten in das

[8]) B. 41, 2083 (1908). C. 1908, II 320.
[9]) C. r. 158, 1554—58; C. 1914, II 229.
[10]) A. 408, 187 (1915). C. 1915, I 994.
[11]) C. r. 158, 1556 (1914); A. ch. (9) 2, 396 (1914).
[12]) A. 408, 187 (1915); C. 1915, I 994.

III. Graphische Darstellung der Hydrierungen.



IV. Graphische Darstellung der Hydrierungen.



gesuchte 2,6-Dimethyloctan (XXXIV) über. Letzteres zeigte dieselben Konstanten wie das aus Myrcen erhaltene 2,6-Dimethyloctan:

	Priesner $C_{10}H_{22}$		Enklaar[13]) $C_{10}H_{22}$
	aus Myrcen	aus Linalool	aus Linalool
Kp	56 °/20 mm	56 ° 20 mm	158—159 °/760 mm
d_4^{15}	0,7345	0,7347	0,7340
n^{D15}	1,41386	1,41386	1,4135
M^D	48,35	48,34	48,35
Katal.	Pt	Pt	Ni
Temp.	Raumtemp.	Raumtemp.	130—140 °

Übersicht über die stufenweise Hydrierung von Myrcen.

Refraktion:

t		D		n^D
20 °	Myrcen	43 °	42'	1,467
20 °	Dihydromyrcen	47 °	4,3'	1,447
15 °	Tetrahydromyrcen	50 °	29,4'	1,425
15 °	2,6-Dimethyloctan	52 °	26,2'	1,413

Dichte:

t		
20 °	Myrcen	0,7905
20 °	Dihydromyrcen	0,7804
15 °	Tetrahydromyrcen	0,7486
15 °	2,6-Dimethyloctan	0,7345

Siedepunkte:

Myrcen	168,5 °	747 mm	63,8 °	20 mm
Dihydromyrcen	167,5 °	742 mm	62 °	20 mm
Tetrahydromyrcen	160,5 °	747 mm	59 °	20 mm
2,6-Dimethyloctan	158,5 °	747 mm	56 °	20 mm

[13]) B. 41, 2083 (1908). C. 1908, II 320.

I. Myrcen $C_{10}H_{16}$.

A. Herstellung von Myrcen aus dem ätherischen Oel der Früchte von Phellodendron japonicum Maxim. I.[1])

2 kg halbreife, im Herbst 1933 geerntete Früchte von Phellodendron japonicum Maxim. I[2]) wurden nach dem Entfernen der Stiele durch einen Wolf gedreht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das auf dem wässrigen Destillat schwimmende farblose Oel wurde im Scheidetrichter abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. 24 g Phellodendronöl lieferten bei einem Druck von 32 mm und 74,5° 18 g Myrcen. Das Phellodenronöl enthielt mithin 75% Myrcen. Im Kolben hinterblieb bei der Destillation des Phellodendronöls ein dünnflüssiges, schwach gelb gefärbtes Oel.

Die Destillation eines Phellodendronöls, welches von Brand und Westerburg[1]) vor 3 Jahren ebenfalls durch Wasserdampfdestillation aus den Früchten von Phellodendron japonicum Maxim. erhalten worden war, lieferte folgende Fraktionen:

angewandt: 35,2 g Phellodendronöl,
erhalten: bei 25 mm Druck Kp 68° 23,7 g Myrcen
bei 25 mm Druck Kp 126° 2,1 g Oel.

Als Rückstand blieben 6,5 g eines dicken Oeles. Ausbeute an Myrcen betrug also etwa 67%; es hatte die Dichte $d_1^{20} = 0{,}7905$, während Brand und Westerburg $d_1^{20} = 0{,}7908$ und $d_1^{20} = 0{,}7905$ angeben.

B. Oxydation von Myrcen.

a) Oxydation von Myrcen mit Kaliumpermanganat.

1. Nachweis von α-Ketoglutarsäure.

Die durch einen kräftigen Rührer bereitete innige Mischung von 4,5 g Myrcen mit der Lösung von 10 g kristallisiertem Magnesiumsulfat in 100 ccm Wasser wurde innerhalb einer Stunde mit der Lösung von 10,5 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser versetzt.

[1]) K. Brand und G. Westerburg, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 269, 369—83 (1931).

[2]) Herrn Professor Dr. P. Claushen, dem Direktor des Botanischen Instituts der Universität Marburg, danke ich bestens für die freundliche Überlassung dieser Früchte.

wobei die Reaktionsflüssigkeit durch Kühlung dauernd auf einer Temperatur von etwa 18 ° gehalten wurde. Obgleich die Mischung nach Zugabe des Kaliumpermanganats noch zwei Tage gerührt wurde, enthielt sie noch immer unverbrauchtes Kaliumpermanganat, welches durch abwechselnde Zugabe von verdünnter Schwefelsäure und Bisulfitlauge — im ganzen wurden 60 ccm Lauge hinzugegeben — reduziert wurde. Die durch noch unverändertes Myrcen weiß getrübte Reaktionsflüssigkeit, welche Bisulfit in Überschuß enthielt, wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Der mit Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug hinterließ beim Abdestillieren des Äthers ein dickes, braunes Oel, welches beim Aufbewahren nach einigen Tagen gummiartig wurde. Es wurde nicht näher untersucht.[1])

Die mit Äther ausgeschüttelte Oxydationsflüssigkeit wurde nun anschließend mehrere Tage lang mit Äther perforiert. Der so erhaltene Ätherauszug hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers einen sauer reagierenden, mit Kristallen durchsetzten, dicken Syrup. Beim Versetzen mit wenig kaltem Wasser ging der Syrup in Lösung, während der weitaus größte Teil der Kristalle ungelöst blieb. Sie wurden abgesaugt und aus wenig Essigester unter Zusatz von Petroläther umkristallisiert. Sie zeigten den Fp. der Bernsteinsäure 185 ° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit reiner Bernsteinsäure lag ebenfalls bei 185 °.

0,0560 g Substanz; 0,0840 g CO_2; 0,0256 g H_2O.

$C_4H_6O_4$ Ber. C 40,8 H 5,1.

Gef. C 40,9 H 5,0.

Die von der Bernsteinsäure abfiltrierte, wässrige Lösung des Syrups gab auf Zusatz von Phenylhydrazin und verdünnter Essigsäure eine schwachgelbe, kristalline Fällung. Sie wurde abgesaugt, auf Ton getrocknet und in Essigester gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich nach Zusatz von Chloroform kleine, schwachgelb gefärbte Tafeln von α-Ketoglutarsäure-phenylhydrazon vom Fp 152 ° (korr.) ab. Der Mischschmelzpunkt mit dem Phenylhydrazon aus einer durch Synthese erhaltenen α-Ketoglutarsäure (s. u.), welches

[1]) Die Untersuchung dieses Oeles soll später von anderer Seite erfolgen.

entsprechend den Angaben von W. Wislicenus und M. Waldmüller[3]) bei 152—153° (korr.) schmolz, lag gleichfalls bei 152° (korr.).

0,0247 g Substanz; 0,0506 g CO_2; 0,0107 g H_2O;
0,0250 g Substanz; 2,61 ccm N bei 17,5° und 734,3 mm,
$C_{11}H_{12}O_4N_2$ Ber. C 55,9 H 5,1 N 11,9
Gef. C 55,9 H 4,8 N 11,8.

Das Hydrazon zeigt die Bülow'sche Reaktion: eine in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Probe nahm auf Zusatz von Kaliumpyrochromat purpurrote Färbung an.

Beim Kochen mit der dreifachen Menge Eisessig ging das α-Ketoglutarsäurephenylhydrazon, entsprechend den Angaben von W. Wislicenus und M. Waldmüller[4]) unter Verlust von Wasser in die 1-Phenyl-6-pyridazinon-3-carbonsäure über. Diese bildet nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser farblose Blättchen vom Fp 172° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit der reinen, nach W. Wislicenus und M. Waldmüller[4]) aus synthetischem α-Ketoglutarsäurephenylhydrazon bereiteten 1-Phenyl-6-pyridazinon-3-carbonsäure lag gleichfalls bei 172° (korr.)

0,0377 g Substanz; 0,0841 CO_2; 0,0157 g H_2O;
0,0315 g Substanz; 3,57 ccm N bei 17,5° und 734,4 mm.
$C_{11}H_{10}O_4N_2$ Ber. C 60,6 H 4,6 N 12,8.
Gef. C 60,8 H 4,7 N 12,9.

Eine mit der doppelten Menge Myrcen, Magnesiumsulfat und Kaliumpermanganat in gleicher Weise durchgeführte Oxydation zeigte im wesentlichen dasselbe Ergebnis.

2. Isolierung von α-Ketoglutarsäure.

4,5 g Myrcen wurden durch einen kräftigen Rührer in der Lösung von 10 g kristallisiertem Magnesiumsulfat und 100 ccm Wasser gut verteilt und unter Eiskühlung allmählich mit der Lösung von 10,5 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf der Maschine bis zum

[3]) B. 44, 1571 (1911); nach E. E. Blaise und H. Gault Bl. (4) 9, 451—59 (1911); C. 1911, II 78 zersetzt sich das Phenylhydrazon der α-Ketoglutarsäure gegen 260°.
[3]) B. 44, 1572 (1911).

vollkommenen Verbrauch des Kaliumpermanganats geschüttelt, wozu etwa ein halber Tag erforderlich war. Nachdem der gebildete Braunstein mit verdünnter Schwefelsäure und 35 ccm Bisulfitlauge gelöst worden war, wurde die Oxydationsflüssigkeit mit Soda genau neutralisiert und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Trockenrückstand wurde mit Salzsäure angesäuert und abermals zur Trockne eingedampft. Der nunmehr erhaltene braune Rückstand wurde mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers einen mit Kristallen durchsetzten dunklen Syrup, welcher zur Entfernung der bei der Oxydation entstandenen Bernsteinsäure mit wenig Wasser ausgezogen wurde. Der filtrierte wässrige Auszug gab beim Versetzen mit Silbernitratlösung einen farblosen, kristallinen Niederschlag von α-ketoglutarsaurem Silber, welches abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Das mit Wasser angeschwemmte Silbersalz wurde mit Salzsäure zerlegt und das abgeschiedene Chlorsilber abfiltriert. Das Filtrat hinterließ beim Eindunsten auf dem Wasserbade schwach gelb gefärbte Krusten, welche aus heißem Eisessig umkristallisiert wurden. Die α-Ketoglutarsäure wurde in fast farblosen Kristallen vom Kp 110,5° (korr.) erhalten.

Zum Vergleich wurde α-Kletoglutarsäue nach der Methode von E. Blaise und H. Gault[4]) unter Benutzung der von S. Gabriel[5]) angegebenen Vorschrift bereitet. Sie zeigte den Fp 112,4—113,2° (korr.), während Blaise und Gault 112—113° fanden. Der Mischschmelzpunkt der aus Myrcen erhaltenen α-Ketoglutarsäure mit der synthetisch erhaltenen lag bei 111° (korr.).

Da das Phenylhydrazon der durch Oxydation von Myrcen gewonnenen α-Ketoglutarsäure nur schwer und erst nach mehrmaligem, mit erheblichem Stoffverlust verbundenen Umkristallisieren rein und vom richtigen Fp zu erhalten war, wurde zur weiteren Charakterisierung der aus Myrcen gewonnenen α-Ketoglutarsäure deren Kupfersalz, welches schon Blaise und Gault[6]) beschrie-

[4]) C. r. 147, 198 (1908); C. 1908, II 768.

[5]) B. 42, 655 (1909). W. Wislicenus und M. Waldmüller B. 44, 1571 (1911) erhielten die α-Ketoglutarsäue aus Essigester und Petroläther vom Fp 115—116°; Haworth und King, Soc. 101, 1979 (1912) vom Fp 16°. — P. W. Clutterbuck, Biochemical Journ. 12, 512—521 (1927); C. 1927, II 1724 gibt den Fp der α-Ketoglutarsäure zu 112° an.

[6]) Bl. (4) 9, 456; C. 1911, II 78.

ben haben, in der bei der Synthese der α-Ketoglutarsäure beschriebenen Weise bereitet. Das Kupfersalz schied sich aus der mit Natronlauge neutralisierten Lösung der α-Ketoglutarsäure auf Zugabe von Kupfersulfat über Nacht ab und bildete ein grünweißes, kristallines Pulver.

8,643 mg Substanz; 3,262 gm CuO
$C_5H_4O_5Cu$ Ber. Cu 30,6
Gef. Cu 30,2.

3. Nachweis von Aceton.

9,1 g Myrcen wurden in einer Flasche mit einer Lösung von 20 g kristallisiertem Magnesiumsulfat in 200 ccm Wasser und einer Lösung von 21 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser auf der Maschine anderthalb Tage lang geschüttelt. Nachdem der gebildete Braunstein mit 55 ccm Bisulfitlösung und verdünnter Schwefelsäure gelöst worden war, wurde die trübe Oxydationsflüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat, das etwas unverändertes Myrcen enthielt, konnte Aceton mit Hilfe von Nitroprussidnatrium nachgewiesen werden. Auch gab eine Probe des wässrigen Destillats beim Behandeln mit Benzaldehyd, Natronlauge und wenig Methanol gelbe Kristalle von Dibenzalaceton, dessen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit aus reinem Aceton hergestelltem Dibenzalaceton bei 110—111° (korr.) lagen.

Die im Kolben hinterbliebene Oxydationsflüssigkeit wurde im Vakuum bei 50—60° auf 200—300 ccm eingeengt und mit Äther perforiert. Der Ätherauszug hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers in der Hauptsache nur Bernsteinsäure vom Fp 185° (korr.). α-Ketoglutarsäure konnte auch als Phenylhydrazon nicht isoliert werden.

4. Synthese der α-Ketoglutarsäure und einige Abkömmlinge der α-Ketoglutarsäure.

a) Oxalbernsteinsäurediaethylester.

Der Ester wurde nach der Vorschrift von W. Wislicenus und M. Waldmüller[7]) folgendermaßen hergestellt: 22,2 g Kalium wurden in Scheiben zerschnitten und unter der 10—15-

[7]) B. 44, 1564 (1911).

fachen Menge absolutem Äther mit 66 g über Natrium destilliertem Alkohol versetzt. Durch Erwärmen am Rückflußkühler löste sich das Metall bald auf. Nach dem Abkühlen wurden 82 g reiner, säurefreier Oxalsäurediaethylester hinzugegeben. Nach etwa 10 Minuten wurden in der Kälte und unter Umschütteln 99 g Bernsteinsäurediaethylester hinzugefügt. In kurzer Zeit begann die Kristallisation der Kaliumverbindung, und nach wenigen Minuten war die ganze Reaktionsmasse erstarrt. Durch Auswaschen mit Äther wurde der Kaliumoxalbernsteinsäuretriaethylester als farblose, aus feinen Nadeln bestehende, etwas hygroskopische Masse erhalten.

Beim Ansäuren der Kaliumverbindung mit verdünnter Salzsäure schied sich der Oxalbernsteinsäureester als farbloses Oel ab. Zur Reinigung [8]) wurde die ätherische Lösung des rohen Esters mit wenig reinem kohlensauren Kalium versetzt. Die nach kurzer Zeit entstandene flockige Ausscheidung wurde abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz einer größeren Menge von gepulvertem Kaliumkarbonat längere Zeit beiseite gestellt. Der abgeschiedene Kaliumoxalbernsteinsäureester wurde abfiltriert und mit Salzsäure zerlegt. Der abgeschiedene Oxalbernsteinsäurediaethylester wurde mit Äther aufgenommen, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und über Kalziumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Äthers durch Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Oxalbernsteinester fraktioniert destilliert. Er ging nach dreimaliger Destillation unter einem Druck von 16—18 mm bei 155—156° über, also fast entsprechend den Angaben von W. Wislicenus [9]) und M. Nassauer, welche den Kp_{19} zu 157° angeben. Die Ausbeute betrug 132 g. Der Oxalbernsteinsäurediaethylester ist eine wasserklare, ölige Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch.

b) α-Ketoglutarsäure.

Zur Darstellung der α-Ketoglutarsäure wurde die Vorschrift von S. Gabriel [10]) benutzt: 132 g Oxalbernsteinsäurediaethylester wurden mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure über Nacht stehen gelassen und die klare Lösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, die nach etwa 3 Stunden beendet war,

[8]) W. Wislicenus B. 22, 885 (1889).
[9]) A. 285, 3 (1895).
[10]) B. 42, 655 Anm. (1909).

auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade völlig eingedampft worden war, wurde der erhaltene Syrup mit etwas Wasser versetzt und erneut eingedampft. Der braune Rückstand erstarrte über Nacht zu einer kristallinen Masse. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester unter Zusatz von Petroläther war die gewonnene α-Ketoglutarsäure farblos und zeigte den Fp 112,4—113,2° (korr.), während W. Wislicenus und M. Waldmüller[11]) 115—116° angeben; Blaise und Gault,[12]) die zuerst die α-Ketoglutarsäure aus Oxalbernsteinsäurediaethylester herstellten, fanden den Fp zu 112—113°. W. N. Haworth und A. Th. King[13]) geben 116° und Chr. Kelk Ingold[14]) für die aus Aceton und Benzin (benzene) umkristallisierte Säure 113,5° an.

Die α-Ketoglutarsäure ließ sich auch aus warmem Eisessig umkristallisieren und schied sich hierbei nach dem Erkalten der konzentrierten eisessigsauren Lösung in schönen Kristallen vom Fp 113,2° (korr.) ab. Die Ausbeute betrug 60 g. Die α-Ketoglutarsäure ist löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester.

c) Phenylhydrazon der α-Ketoglutarsäure.

Die Lösung von 3 g α-Ketoglutarsäure in 50 ccm Wasser wurde mit 2 g Phenylhydrazin, gelöst in der gleichen Menge verdünnter Essigsäure, versetzt. Das Phenylhydrazon der α-Ketoglutarsäure schied sich als fast farbloser, kristalliner Niederschlag ab, der aus warmem Wasser umkristallisiert wurde. Das Phenylhydrazon der α-Ketoglutarsäure schmolz bei 152—153° (korr.), also übereinstimmend mit den Beobachtungen von W. Wislicenus und M. Waldmüller[15]) und von Chr. Kelk Ingold,[16]) während es sich nach den Angaben von E. Blaise und H. Gault[17]) gegen 260° zersetzen soll. Es ist leicht löslich in Alkohol, Essigester und Eisessig, löslich in warmem Äther, Benzol, Wasser und Chloroform. Eine Probe des α-Ketoglutarsäurephenyl-

[11]) B. 44, 1571 (1911).
[12]) C. r. 147, 198 (1908); C. 1908, II 768.
[13]) C. 1913, I 270; Soc. 101, 1979 (1912).
[14]) Soc. 119, 328 (1921).
[15]) B. 44, 1571 (1911).
[16]) Soc. 119, 328 (1921).
[17]) Bl. (4) 9, 451—59 (1911). C. 1911, II 78.

hydrazons, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, nimmt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung eine intensiv purpurrote Farbe an. Die gleiche Färbung tritt auf mit einem Körnchen Kaliumpyrochromat in konzentrierter Schwefelsäure (Bülow'sche Reaktion).

0,1963 g Substanz; 20,3 ccm N bei 18° und 749 mm
$C_{11}H_{12}O_4N_2$ Ber. N 11,9
Gef. N 11,8.

d) 1-Phenyl-6-pyridazinon-3-carbonsäure.

2 g α-Ketoglutarsäure-phenylhydrazon wurden 2 Stunden lang mit 8 g Eisessig auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde die entstandene Lösung auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingedampft. Beim Erkalten schied die Lösung farblose Kristallblättchen von 1-Phenyl-6-pyridazinon-3-carbonsäure ab, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser, entsprechend den Angaben von W. Wislicenus und M. Waldmüller,[18]) bei 172° (korr.) schmolzen.

0,1859 g Substanz; 0,4151 g CO_2; 0,0765 g Wasser;
0,2040 g Substanz; 34 ccm N bei 20° und 740 mm
$C_{11}H_{10}O_3N_2$ Ber. C 60,6 H 4,6 N 12,8
Gef. C 60,9 H 4,6 N 13,0.

e) p-Nitrophenylhydrazon der α-Ketoglutarsäure.

Die Lösung von 1 g α-Ketoglutarsäure in etwa 5 ccm Wasser wurde mit der Lösung von 1,3 g p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in wenig Alkohol versetzt. Es schieden sich feine, gelbe Nadeln aus, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Zur Entfernung von p-Nitrophenylhydrazin wurden die gelben Nadeln mit Sodalösung aufgenommen und aus der filtrierten, gelben Lösung das p-Nitrophenylhydrazon der α-Ketoglutarsäure durch verdünnte Schwefelsäure wieder abgeschieden. Zur weiteren Reinigung wurde das p-Nitrophenylhydrazon aus wenig heißem Alkohol, unter vorsichtigem Zusatz von Wasser bis zur Trübung, umkristallisiert. Es wurden gelbe Kristalle erhalten, die sich sowohl in heißem Alkohol, als auch in warmem Wasser verhältnismäßig leicht lösten. Das p-Nitrophenylhydrazon der α-Ketoglutarsäure schmilzt bie 169,7—170,2° (korr.) und färbt sich mit Natronlauge rot.

[18]) B. 44, 1572 (1911).

0,1472 g Substanz; 0,2540 g CO_2; 0,0502 g H_2O Wasser.
0,1755 g Substanz; 0,3027 g CO_2; 0,0623 g H_2O Wasser.
0,1250 g Substanz; 16,12 ccm N unter 750 mm u. 18°.

$C_{11}H_{11}N_3O_6$	Ber.	C 47,0	H 3,9	N 14,95
	Gef.	C 47,1	H 3,95	N 14,9.
		C 47,0	H 4,0.	

f) 2,4-Dinitrophenylhydrazon der α-Ketoglutarsäure.

1,9 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin und die entsprechende Menge Salzsäure wurden in 120 ccm Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und zu der warmen Lösung 1,6 g α-Ketoglutarsäure hinzugegeben. Die gelbe Lösung schied beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser bis zur bleibenden Trübung feine, goldgelbe Nadeln des 2,4-Dinitrophenylhydrazons der α-Ketoglutarsäure ab. Sie wurden mit wenig Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 220,7° (korr.) (u. Z.).

3,352 mg, 3,067 mg Substanz; 5,008 mg, 4,580 mg CO_2, 1,026 mg, 0,955 mg H_2O.
2,105 mg Substanz, 0,330 ccm N bei 24° und 758 mm.

$C_{11}H_{10}N_4O_8$	Ber.	C 40,5	H 3,9	N 17,2
	Gef.	C 40,8	H 3,4	N 17,5
		C 40,7	H 3,5.	

g) Oxim der α-Ketoglutarsäure, α-Oximinoglutarsäure.

Beim Zusammenbringen der wässrigen Lösungen von 1,5 g α-Ketoglutarsäure, 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,8 g wasserfreiem Natriumazetat fiel sofort das Oxim in schönen Kristallen aus, die aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt lag bei schnellem Erhitzen bei 152° (korr.), doch wechselte er mit der Art des Erhitzens. So wurde bei allmählicher Temperatursteigerung meist ein Fp von 145° gefunden. Nach den Angaben von L. Blaise und H. Gault[19]) schmilzt die α-Oximino-glutarsäure von 140° an, während L. Wolff[20]) den Fp, der aus γ-

[19]) Bl. (4) 9, 475 (1911); C. 1911, II 78.
[20]) A. 260, 112 (1890).

Isonitroso-γ-cyan-buttersäure oder aus der isomeren Durazanpropionsäure erhaltenen α-Oximino-glutarsäure zu 152° fand. Auch W. Wislicenus und R. Grützner [23]) geben den Fp. der aus α-Oximino-glutarsäureester erhaltenen α-Oximino-glutarsäure zu 152° an.

Das Oxim der α-Ketoglutarsäure ist weder in Äther, Benzol, Chloroform noch in kaltem Wasser löslich.

0,2038 g Substanz; 16,3 ccm N bei 21° und 744 mm
$C_5H_7NO_5$ Ber. N 8,7
Gef. N 8,9.

h) Semicarbazon der α-Ketoglutarsäure.

Die Lösung von 1,1 g salzsaurem Semicarbazid in wenig Wasser wurde mit der methylalkoholischen Lösung von 0,8 g wasserfreiem Natriumazetat versetzt. Zu diesem Gemisch wurde eine konzentrierte, wässrige Lösung von 1,40 g α-Ketoglutarsäure gegeben. Nach 4 Wochen hatten sich aus der Flüssigkeit prachtvolle, weiße Kristallnadeln abgeschieden, welche aus siedendem Methanol oder besser aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz das α-Ketoglutarsäure-Semicarbazon zwischen 203,8 und 204,5° (korr.) unter Gasentwicklung. Es ist schwer löslich in Wasser, Methanol und Benzol.

Beim Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum blieb das Semicarbazon wochenlang unverändert. E. Blaise, [24]) Chr. Kelk Ingold [24]) und auch P. W. Clutterbuck [24]) geben den Fp. des Semicarbazons der α-Ketoglutarsäure zu 220° an. Es ist mir nicht gelungen, einen so hohen Fp. des Semicarbazons zu erhalten, selbst als das Bad vor Einbringen des Schmelzpunktröhrchens auf 180—190° vorgewärmt worden war.

3,095 mg Substanz; 4,028 mg CO_2; 1,272 mg H_2O
1,814 mg Substanz; 0,314 ccm N bei 22° und 754 mm.
$C_6H_9O_5N_3$ Ber. C 35,45 H 4,5 N 20,7
Gef. C 35,5 H 4,6 N 19,9.

[21]) B. 42, 1940 (1909).
[22]) Bl. (4) 9, 456 (1911); C. 1911, II 78.
[23]) Soc. 119, 328 (1921); C. 1921, III 302.
[24]) Biochemic. Journ. 21, 512—21 (1927); C. 1927, II 1724.

i) Salze der α-Ketoglutarsäure.

1. α-ketoglutarsaures Silber.

Die Lösung von 0,1 g α-Ketoglutarsäure in 5 ccm Wasser wurde mit Ammoniak neutralisiert und mit einer Lösung von 0,23 g Silbernitrat in wenig Wasser versetzt. Es schieden sich weiße Kristalle von α-ketoglutarsaurem Silber ab.

0,1652 g Substanz; 0,0984 g Ag
$C_5H_4O_5Ag_2$ Ber. Ag 59,9
Gef. Ag 59,6.

2. α-ketoglutarsaures Blei.

Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung von 0,1 g α-Ketoglutarsäure wurde mit 0,26 g Bleiazetat, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Das α-ketoglutarsaure Blei schied sich sogleich in weißen Kristallen ab.

0,1619 g Substanz; 0,1385 g $PbSO_4$
$C_5H_4O_5Pb$ Ber. Pb 59,0
Gef. Pb 58,45.

C. Ozonisierung von Myrcen.

1. Isolierung von Acetonsuperoxyd.

In die mit Eis gekühlte Lösung von 1 g Myrcen in 10 g Tetrachlorkohlenstoff wurde 2 Stunden lang ozonisierter Sauerstoff eingeleitet. Aus der Lösung schieden sich ein dickes, gelbes Oel und zahlreiche Kristalle ab. Das vom Tetrachlorkohlenstoff abgetrennte Reaktionsprodukt lieferte bei zweistündigem Kochen mit Eisessig eine dunkelbraune Lösung, die schwach erwärmte Fehling'sche Lösung sofort reduziert, und sich auf Zusatz von Wasser entmischte. Mit wenig Alkohol und Phenylhydrazin versetzt, gab die Lösung eine gelbe Fällung. Diese wurde abgesaugt und getrocknet, sie war bis 330° nicht zum Schmelzen zu bringen.

Die Hauptmenge der Eisessiglösung wurde mit Wasserdampf destilliert und hierbei ein zahlreiche farblose Kriställchen enthaltendes Destillat gewonnen. Die Kristalle wurden abfiltriert und zeigten nach nochmaliger Wasserdampfdestillation den Fp 131—132° (korr.). Ihr ganzes Verhalten charakterisierte sie als das zuerst von

A. v. Baeyer und V. Villiger [1]) beschriebene, aus Aceton mit sog. „trockenem Caro'schen Reagens" erhaltene Acetonsuperoxyd, welches C. Harries und H. Türk [2]) bei der Einwirkung von Wasser auf Mesityloxyd-ozonid neben Methylglyoxal und Wasserstoffsuperoxyd und bei der Zerlegung von Phorondiozonid mit Wasser neben Mesoxaldialdehyd erhielten. Nach Baeyer und Villiger schmilzt das Acetonsuperoxyd bei 132—133°, nach C. Harries und H. Türk bei 132° und nach Pastureau,[3]) der Acetonsuperoxyd aus Aceton und Wasserstoffsuperoxyd erhielt, bei 131,5°.

3,070 mg Substanz; 0,462 mg CO_2; 2,040 mg H_2O

$(C_3H_6O_2)_2$ Ber. C 48,7 H 8,1

Gef. C 47,9 H 8,05.

Acetonsuperoxyd verpufft, in die Flamme gebracht, sofort. Es löst sich in Äther, aber kaum in Wasser, ist mit Wasser- und mit Ätherdämpfen sehr leicht flüchtig und verdunstet auch in festem Zustand im offenen Gefäß in kurzer Zeit.

Im Destillationskolben verblieb eine braune, ölige Masse, welche mehrmals mit Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt wurde. Die filtrierte Natriumcarbonatlösung schied auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen braunen, flockigen Niederschlag ab, der abgesaugt und getrocknet wurde. Er war bei 350° noch nicht geschmolzen.

2. Nachweis von Aceton und Acetonsuperoxyd.

In die mit Eis-Kochsalz gekühlte Lösung von 2,5 g Myrcen in 7 g Pentan wurde 9 Stunden lang ozonisierter Sauerstoff eingeleitet. Auf dem Boden des Einleitungsgefäßes setzte sich ein dickes, gelbes, mit zahlreichen Kristallen durchsetztes Oel ab. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Der wässrige Anteil gab auf Zusatz von p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat das bei 148° (korr.) schmelzende Aceton-(4-nitrophenylhydrazon), dessen Mischschmelzungspunkt mit aus reinem Aceton bereitetem Aceton-(4-nitrophenylhydrazon) vom Fp 148° (korr.) [4]) ebenfalls bei 148° (korr.) lag.

[1]) B. 32, 3632 (1899); B. 33, 858 (1900).
[2]) B. 38, 1631, 1634 (1905).
[3]) C. r. 140, 1592 (1905).
[4]) Beilstein XV 469 (1932).

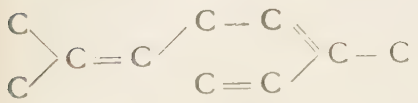
Die Reaktionsflüssigkeit enthielt nach dem Kochen mit Wasser immer noch zahlreiche farblose Kristalle und neben der Pentan- und Wasserlösung eine feste, weiße, hautartige Masse, sowie ein gelbes Oel. Die Pentanlösung hinterließ beim Verdunsten an der Luft farblose Kristalle und ein farbloses, stechend riechendes und sauer reagierendes Oel. Dieselben farblosen Kristalle konnten aus dem öligen Anteil der bei der Ozonisierung entstandenen Reaktionsflüssigkeit durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden. Sie erwiesen sich durch ihren Fp von 131—132° (korr.) und durch ihr sonstiges Verhalten als Acetonsuperoxyd.

II. Dihydromyrcen $C_{10}H_{18}$.

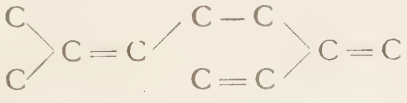
A. Hydrierung von Myrcen zu Dihydromyrcen. 2,6-Dimethyl-octadien (—2,6).

27,2 g Myrcen wurden mit 2 g nach Mannich und Thiele[1]) bereiteter 5%iger Palladiumtierkohle und Wasserstoff geschüttelt. Nach zwei Tagen betrug die Wasserstoffaufnahme bei 20° und 748 mm Druck 4,859 Liter oder 4,456 Liter bei 0° und 760 mm. Zur Überführung von 27, 2 g Myrcen $C_{10}H_{16}$ in Dihydromyrcen $C_{10}H_{18}$ sind 4,482 Liter Wasserstoff von 0° und 760 mm erforderlich. Die Hydrierungsmischung lieferte bei der Wasserdampfdestillation ein Destillat, aus dem im Scheidetrichter ein farbloses Oel abgetrennt werden konnte. Aus diesem wurden nach dem Trocknen mit Calciumchlorid durch fraktionierte Destillation unter 742 mm Druck 22 g Dihydromyrcen vom Kp 167,5° erhalten, das unter 42 mm bei 78° überging.

Semmler[2]) fand den Kp des durch Reduktion von Myrcen mit Natrium und Alkohol erhaltenen Dihydromyrcens zu 171,5—173,5° unter 760 mm, C. E. Enklaar[3]) gibt den Siedepunkt des



Allocimen



Myrcen

[1]) Ber. Dtsch. pharm. Ges. 26, 36 (1916).
[2]) B. 34, 3126 (1901).
[3]) Rec. 26, 157—179 (1907); C. 1907, II 679.

aus Ocimen oder Alloocimen gleichfalls mit Natrium und Alkohol gewonnenen Dihydromyrcens zu 75 ° unter 30 mm und 166—168 ° unter 760 mm und Tiffeneau [4]) den Siedepunkt des durch Destillation von α-Methylgeraniumsäure erhaltenen Dihydromyrcens zu 165—167 ° unter 750 mm an.

Das gewonnene Dihydromyrcen entfärbte sofort sowohl Brom als auch Kaliumpermanganat.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation enthielt ein zähes Oel, welches in Benzol aufgenommen wurde. Die benzolische Lösung hinterließ nach dem Entfernen des Benzols 3 g eines schwach gelb gefärbten Oeles, welches wahrscheinlich aus Polymeren des Myrcens oder des Dihydromyrcens — vielleicht auch aus beiden Kohlenwasserstoffen — bestand.

0,1004 g Substanz; 0,3200 g CO_2; 0,1170 g H_2O

$C_{10}H_{18}$ Mol.-Gew. = 138,14 Ber. C 86,95 H 13,0
Gef. C 86,9 H 13,1.

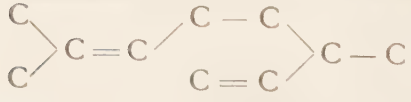
Dichte bei 20 °
Oel 0,9173 g Wasser 1,1737 g
d_4^{20} = 0,7804.

Refraktion bei 20 °:

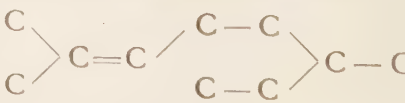
C 46 °	36,2'	$n\alpha^{20}$ = 1,44461
D 47 °	4,3'	nD^{20} = 1,44726
F 48 °	1,5'	$n\beta^{20}$ = 1,45547.

M_α	M_D	M_β	$M_{\beta-\alpha}$	
47,08	47,32	48,07	0,99	Gef.
47,16	47,34	48,09	0,93	Ber. $C_{10}H_{18}$ F [2].

Ein zweiter Versuch zeigte im wesentlichen denselben Verlauf 17,1 g Myrcen nahmen innerhalb von 11 Stunden unter dem Einfluß von 1,2 g 5 %iger Palladiumtierkohle 3,044 Liter Wasserstoff von 760 mm Druck, d. s. 2,839 Liter Wasserstoff von 0 ° und 760 mm, auf. Erhalten wurden 13,0 g Dihydromyrcen vom $Kp_{20\ mm}$ 61 –62 °.



Ocimen



Dihydromyrcen

[4]) C. r. 146, 1154 (1908); C. 1908, II 248.

B. Dihydromyrcen und Maleinsäure-Anhydrid.

2 g Maleinsäureanhydrid und 2,7 g Dihydromyrcen wurden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei das Maleinsäureanhydrid zu einem dicken Oel zusammenschmolz, sich aber in Dihydromyrcen nicht löste. Die Mischung wurde eine Stunde auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Beim Abkühlen wurde das Maleinsäureanhydrid wieder fest. Es wurde abgesaugt und zeigte den Fp 56° des Maleinsäureanhydrids.

C. Oxydation von Dihydromyrcen.

6,8 g Dihydromyrcen wurden durch einen kräftigen Rührer in der Lösung von 30 g kristallisiertem Magnesiumsulfat in 150 ccm Wasser gut verteilt und die Mischung nach und nach mit der Lösung von 31,6 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser versetzt. Nachdem die Oxydationsmischung noch zwei Tage lang auf der Maschine geschüttelt worden war, wurde die violette Flüssigkeit mit 40 ccm Natriumbisulfitlauge unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entfärbt und zur Lösung des abgeschiedenen Braunsteins noch mit weiteren 95 ccm Natriumbisulfitlauge versetzt. Die erhaltene Flüssigkeit war weißlich trübe und roch noch nach Dihydromyrcen. Sie lieferte bei der Wasserdampfdestillation neben unverändertem Dihydromyrcen ein klares, wässriges Destillat, in dem Aceton folgendermaßen nachgewiesen werden konnte:

a) Eine Probe des wässrigen Destillates färbte sich mit frischer Nitroprussidnatriumlösung auf Zusatz von Natronlauge rot; beim Ansäuern mit Essigsäure schlug die Farbe der Mischung in Burgunderrot um.

b) Eine weitere Probe des wässrigen Destillates wurde mit einer wässrigen Lösung von salzsauremp-Nitrophenylhydrazin versetzt. Es schied sich das p-Nitrophenylhydrazon des Acetons vom Fp 148° (korr.) ab. Eine Mischprobe mit aus reinem Aceton hergestellten p-Nitrophenylhydrazon vom Fp 148° (korr.) schmolz bei der gleichen Temeratur.[1])

c) Eine dritte Probe des wässrigen Destillats wurde mit etwas Benzaldehyd, Natronlauge und so viel Methanol versetzt, daß eine schwach getrübte Flüssigkeit entstand. Nach kurzer Zeit schied

[1]) Beilstein XV, 469 (1932).

diese gelbe Kristalle ab, welche den Fp 111,5—112° (korr.) und die Eigenschaften des Dibenzalacetons zeigten. Eine Mischprobe mit Dibenzalaceton schmolz ebenfalls bei 112° (korr.).[2])

Der im Destillationskolben verbliebene Rückstand wurde mit Äther perforiert. Der erhaltene Ätherauszug hinterließ nach dem Trocknen mit Calciumchlorid beim Abdestillieren des Äthers einen sauer reagierenden braunen, von einigen Kristallen durchsetzten, wasserlöslichen Syrup. Da die wässrige Lösung einer Probe dieses Syrups mit p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat eine rotbraune Fällung gab, deren Schmelzpunkt auch nach wiederholtem Umkristallisieren unscharf blieb, wurde der Syrup zur Reinigung in Natriumcarbonatlösung gelöst, die Lösung filtriert und nach dem Ansäuern mit Salzsäure eingedampft. Der erhaltene trockene Rückstand wurde mit Äther extrahiert. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine mit Kristallen durchsetzte Masse, aus der mit wenig Wasser Kristalle von Bernsteinsäure vom Fp 183—185° (korr.) abgetrennt werden konnten. Der Mischschmelzpunkt mit reiner Bernsteinsäure lag bei 185° (korr.). Der Schmelzpunkt wird zu 185° (korr.), 181°, 182,3°, 182,8°[3]) angegeben.

Die von Bernsteinsäure abgetrennte und filtrierte wässrige Lösung schied auf Zusatz einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Eisessig einen gelben Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Der gelbe Niederschlag wurde zur Abtrennung von überschüssigem 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Natriumkarbonatlösung behandelt und die entstandene Lösung abfiltriert. Das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Filtrat schied über Nacht feine, gelbe Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 204,0° (korr.) schmolzen und sich damit als 2,4-Dinitrophenylhydrazon der Laevulinsäure erwiesen. Ein in gleicher Weise aus reiner Laevulinsäure bereitetes Laevulinsäure-(2,4-Dinitrophenylhydrazon) schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 204,0° (korr.) [4]) und mit dem aus Dihydromyrcen erhaltenen 2,4-Dinitrophenylhydrazon der Laevulinsäure gemischt bei 204° (korr.).

[2]) Beilstein VII, 501 (1925); Egb. VII u. VIII 278 (1931).
[3]) Beilstein II 603 (1920).
[4]) R. Pummerer, G. Ebermayer und K. Gerlach B. 64, 806 (1931) geben den Fp des Laevulinsäure-(2,4-dinitrophenylhydrazons), welches aus Alkohol umkristallisiert wurde, zu 203° an.

Eine weitere, in gleicher Weise mit 4,1 g Dihydromyrcen, 10 g Kaliumpermanganat und 7,4 g kristallisiertem Magnesiumsulfat durchgeführte Oxydation hatte dasselbe Ergebnis: Es wurden nachgewiesen Aceton, Bernsteinsäure und Laevulinsäure.

III. Tetrahydromyrcen, 2,6-Dimethylocten (-2.)

A. Hydrierung von Myrcen zu Tetrahydromyrcen.

13,6 g Myrcen wurde mit 2 g 5%iger Palladiumtierkohle [1]) gemischt und mit Wasserstoff geschüttelt. Innerhalb von 11 Stunden wurden bei 12° und 733,4 mm Druck 5,105 Liter, d. s. 4,718 Liter Wasserstoff, von 0° und 760 mm, aufgenommen. Zur Überführung von 13,6 g Myrcen in Tetrahydromyrcen $C_{10}H_{20}$ sind 4,482 Liter Wasserstoff erforderlich. Die von dem Katalysator abfiltrierte Flüssigkeit war farblos, roch schwach nach Muskatnuß und ging unter 20 mm Druck bei 59° über. Sie zeigte die unter B beschriebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Tetrahydromyrcens.

B. Hydrierung von Dihydromyrcen zu Tetrahydromyrcen.

13,8 g (0,1 Mol) Dihydromyrcen wurden unter Zusatz von 1 g Platinmohr [2]) so lange mit Wasserstoff geschüttelt, bis die etwa 0,1 Mol Wasserstoff entsprechende Menge aufgenommen worden war. Die Wasserstoffaufnahme betrug unter 739,4 mm Druck bei 12° 2,479 Liter oder 2,309 Liter unter 760 mm und 0°, während 0,1 Mol Wasserstoff 2,24 Liter entsprechen. Die vom Katalysator abfiltrierte Flüssigkeit war klar und farblos und zeigte einen etwa an Muskatnuß erinnernden Geruch. Sie nahm Brom auf und entfärbte Kaliumpermanganatlösung. Die Destillation der Hydrierungsflüssigkeit lieferte zwei Fraktionen:

unter 15 mm Druck bei 53° 12,2 g Oel,
unter 15 mm Druck bei 60—95° 0,6 g Oel.

Im Fraktionierkolben hinterblieb ein dünnflüssiger, hellgelb gefärbter Rückstand. Die Hauptfraktion wurde wiederholt destilliert und zeigte folgende Siedepunkte:

---

[1]) C. Mannich und E. Thiele, Ber. Dtsch. pharm. Ges. 26, 36 (1916)
[2]) B. 54, 360 (1921).

Kp_{20} mm: 59°
Kp_{25} mm: 63°
$Kp_{747,7}$ mm: 160,5—161°.

3,565 mg 3,343 mg Substanz; 11,22 mg 10,51 mg CO_2
4,605 mg 4,315 mg H_2O
$C_{10}H_{20}$ Mol.-Gew. 140,15 Ber. C 85,7 H 14,3
Gef. C 85,3 H 14,45
. C 85,8 H 14,45.

Dichte bei 15°:
Oel 0,8786 g Wasser 1,1731 g
$d_4^{15} = 0{,}7486$.

Dichte bei 22,6°:
Oel 0,8720 g Wasser 1,1710 g
$d_4^{22,6} = 0{,}7433$.

Refraktion bei 15°:

C 49°	59,6'	$n\alpha^{15}$	= 1,42289
D 50°	29,4'	nD^{15}	= 1,42546
F 51°	50,4'	$n\beta^{15}$	= 1,43136.

M_α	M_D	M_β	$M_{\beta-\alpha}$	
47,66	47,91	48,50	0,84	Gef.
47,66	47,91	48,51	0,85	Ber. für $C_{10}H_{20}$. F

C. Oxydation von Tetrahydromyrcen.

1. Nachweis von Aceton.

5,0 g Tetrahydromyrcen wurden in der beim Dihydromyrcen genau beschriebenen Weise mit 12,0 g Kaliumpermanganat in Gegenwart von 10,9 g kristallisiertem Magnesiumsulfat, beide in einem Liter Wasser gelöst, oxydiert. Nach zweitägigem Schütteln auf der Maschine bei 20° wurde die noch violette Flüssigkeit mit 20 ccm Bisulfitlauge unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entfärbt und der abgeschiedene Braunstein durch weitere 22 ccm Bisulfitlauge in Lösung gebracht. Bei der Wasserdampfdestillation lieferte die Oxydationsflüssigkeit ein wässriges Destillat, in dem Aceton mit Nitroprussidnatrium und als Dibenzalaceton vom Fp 111° — Mischschmelzpunkt mit reinem Dibenzalaceton 111° — nachgewiesen werden konnte,[1]) und ein farbloses Oel. Diesem konnte

[1]) s. o. S. 63.

durch Schütteln mit Sodalösung nur eine geringe Menge β-Methylcapronsäure (s. u.) entzogen werden. In der Hauptsache bestand das Oel aus unverändertem Tetrahydromyrcen vom Kp 160° bei 750 mm Druck.

2. Nachweis von Aceton und γ-Methylcapronsäure.

3,6 g Tetrahydromyrcen wurden am Rückflußkühler mit einer Lösung von 4,9 g Kaliumpermanganat und 4,5 g konzentrierter Schwefelsäure in 550 ccm Wasser drei Tage lang unter häufigem Schütteln auf 40° erhitzt. Da der größte Teil des Kaliumpermanganats nach dieser Zeit noch unverändert war, wurde die Mischung noch drei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde hierauf der Wasserdampfdestillation unterworfen und das übergegangene Oel vom wässrigen Destillat getrennt. In letzterem konnte wiederum Aceton mit Nitroprussidnatrium und als Dibenzalaceton vom Fp 111° (korr.) (Mischschmelzpunkt 111° = korr.) nachgewiesen werden. Das Oel wurde wiederholt mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Es blieb nur wenig unverändertes Tetrahdromyrcen zurück. Der mit Sodalösung erhaltene Auszug wurde mit Salzsäure mineralsauer gemacht und dreimal mit Äther ausgeschüttelt.

Der mit Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbade eine ölige, sehr unangenehm riechende Säure, deren nach Siwoloboff ermittelter $Kp_{742\ mm}$ bei 219—220° lag. Dieser Siedepunkt weist darauf hin, daß die bei der Oxydation von Tetrahydromyrcen erhaltene Säure γ-Methyl-pentan-carbonsäure, also γ-Methyl-capronsäure ist, die unter 760 mm bei 221° sieden soll.[1]) Die Säure zeigte keine Ketonreaktion.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die aus dem Ätherauszug erhaltene Säure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad erwärmt und dann der Überschuß an Thionylchlorid abdestilliert. Der verbliebene Rückstand — das Chlorid der entstandenen Säure — wurde folgendermaßen weiter behandelt:

[1]) Welt A. ch. (7) 6, 132 (1895); N. Kishner, J. Russ. Phys. Chem. Ges. 43, 951—62 (1911); C. 1911, II 1926.

γ-Methylcapronsäure-amid.

Das erhaltene Säurechlorid wurde ohne weitere Reinigung mit konzentriertem Ammoniak versetzt. Aus der Reaktionsflüssigkeit schieden sich Kristalle von γ-Methylcapronsäure-amid ab, welche nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser bei 92° (korr.) schmolzen. Das Amid der synthetisch hergestellten γ-Methylcapronsäure (s. u.) schmolz bei 93° bis 93,5° (korr.); eine Mischung dieses Amids mit dem aus Tetrahydromyrcen erhaltenen Säureamid lag bei 93,5° (korr.).

D. Synthese von γ-Methylcapronsäure oder γ-Methylpentan-carbonsäure.

a) 1-Brom-2-methylbutan.

1-Brom-2-methylbutan wurde nach den Angaben von H. O. Jones[1]) folgendermaßen bereitet: 97 g 3-Methylbutanol wurden tropfenweise mit 100 g Phosphortribromid versetzt und die Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Das erhaltene Bromid wurde mit Wasser, verdünnter Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen und durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure vom überschüssigen Alkohol befreit. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurde das 1-Brom-2-methylbutan destilliert. Es ging unter einem Druck von 741 mm bei 118—120° über, während Jones für das 1-1-Brom-2-methyl-butan den $Kp_{760\ mm}$ zu 120—120,5° angibt. Die Ausbeute betrug 135 g.

b) (2-Methyl-butyl)-malonsäurediaethylester.

Die mit 131 g Malonsäurediaethylester versetzte Lösung von 18,2 g Natrium in 300 ccm absolutem Alkohol wurde nach Zugabe von 138 g 1-Brom-2-methylbutan zwei Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Die mit wenig Wasser versetzte Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Sättigen mit Kochsalz mit Äther ausgezogen und der Ätherauszug nach dem Trocknen über Natriumsulfat vom Äther befreit. Der verbliebene Rückstand ging unter 16 mm Druck bei 127° über. Die Ausbeute betrug 138 g.

0,1250 g Substanz; 0,2865 g CO_2; 0,1067 g H_2O

$C_{12}H_{22}O_4$ Mol.-Gew. = 230,17 Ber. C 62,6 H 9,6

Gef. C 62,5 H 9,55.

[1]) Soc. 87, 138 (1905); C. 1905, I 1009.

Dichte bei 20°:
Ester 1,2147 g Wasser 1,2542 g
$d_4^{20} = 0{,}9668$.

Nach P. Walden [2]) beträgt die Dichte des aktiven (2-Methyl-butyl)-malonsäurediaethylesters d_4^{20} 0,9665.
Refraktion bei 25°:
D 50° 35' $n^{D20} = 1{,}42490$
$C_{12}H_{22}O_4 = 230{,}17$.

M_D	
60,87	Gef.
60,92	Ber. für $C_{12}H_{22}O_4$.

c) (2-Methyl-butyl)-malonsäure.

135 g (2-Methyl-butyl)-malonsäureester wurden am Rückflußkühler 5—6 Stunden lang mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 120 g Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde mit Salzsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier versetzt und hierauf ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat durch Erwärmen auf dem Wasserbade, zuletzt unter vermindertem Druck, vollkommen von Äther und Alkohol befreit. Bei einem Arbeitsgange schied der syrupartige Rückstand nach kurzem Stehen in geringer Menge Kristalle von Äthylentetracarbonsäure ab, welche abgetrennt und aus Benzol-Petroläther umkristallisiert wurden. Sie zeigten den in der Literatur für Äthylentetracarbonsäure angegebenen Z. P. von 163—164° (korr.).

Der von der ausgeschiedenen Äthylentetracarbonsäure befreite Syrup erstarrte nach mehrtägigem Stehen zu einer weißen Kristallmasse. Die Ausbeute betrug 77 g. Die (2-Methyl-butyl)-malonsäure wurde aus wenig Benzol und Petroläther umkristallisiert und zeigte den Fp 61,25—62,2° (korr.). Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther.

0,0379 g Substanz; 0,0766 g CO_2; 0,0276 g H_2O

$C_8H_{14}O_4$	Mol.-Gew. 174,11	Ber. C 55,1	H 8,0
		Gef. C 55,1	H 8,1.

[2]) Ph. Ch. 55, 11 (1906); C. 1906, I 1316; Beilstein II, 698 (1920).

d) Salze der (2-Methyl-butyl)-malonsäure.

1. Saures (2-methyl-butyl)-malonsaures Ammonium.

(2-Methyl-butyl)-malonsäure wurde in wässriger Ammoniakflüssigkeit gelöst und die Lösung längere Zeit erwärmt, um den größten Teil des Ammoniaks zu vertreiben und um die Lösung einzuengen. Beim Erkalten schieden sich feine, glänzende Blättchen aus, die bei 167,5—168° (korr.) unter Gasentwicklung schmolzen. Sie wurden nach mehrtägigem Stehen über Calciumchlorid verbrannt.

2,429 mg Substanz; 0,157 ccm N bei 26°/757 mm

$C_8H_{17}O_4N$ Mol.-Gew. = 191,14 Ber. N 7,3

Gef. N 7,35.

2. (2-Methyl-butyl)-malonsaures Calcium.

Eine wässrige Lösung der (2-Methyl-butyl)-malonsäure wurde mit etwas Ammoniak und Calciumchlorid versetzt. Das entsandene Calciumsalz schied sich sogleich in weißen kristallinen Flocken ab, die durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure von etwa anhaftendem Calciumcarbonat befreit wurden. Das Calciumsalz der (2-Methyl-butyl)-malonsäure ist fast unlöslich im Wasser. Sein Calciumgehalt wurde nach mehrtägigem Stehen über Calciumchlorid bestimmt.

0,1753 g Substanz; 0,0462 g CaO

$C_8H_{12}O_4Ca$ Mol.-Gew. = 212,16 Ber. Ca 18,9

Gef. Ca 18,8.

3. Saures (2-methyl-butyl)-malonsaures Barium.

Eine wässrige Lösung des sauren Ammoniumsalzes der (2-Methyl-butyl)-malonsäure wurde mit einer wässrigen Lösung von Chlorbarium versetzt. Sogleich schied sich ein kristalliner Niederschlag von saurem (2-methyl-butyl)-malonsaurem Barium ab, der abgesaugt und aus wenig heißem Wasser umkristallisiert wurde. Nach mehrtägigem Stehen über Calciumchlorid wurde das Salz analysiert.

0,1040 g Substanz; 0,0497 g $BaSO_4$

$(C_8H_{13}O_4)_2$ Ba Mol.-Gew. 483,57 Ber. Ba 28,4

Gef. Ba 28,1.

Die Analyse stimmt mithin nicht auf das neutrale, sondern auf das saure Bariumsalz der (2-Methyl-butyl)-malonsäure.

4. Neutrales (2-methyl-butyl)-malonsaures Barium.

Die mit Barytwasser neutralisierte wässrige Lösung von (2-Methyl-butyl)-malonsäure wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Nach dem Erkalten schieden sich zahlreiche, farblose Kristalle von (2-methyl-butyl)-malonsaurem Barium ab, die abgesaugt und zur Reinigung in kochendem Wasser gelöst, filtriert und abermals bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft wurden. Das über Calciumchlorid getrocknete (2-methyl-butyl)-malonsaure Barium verlor durch Erhitzen auf 100° Kristallwasser. 0,0959 g des über Calciumchlorid getrockneten Salzes verloren durch Erhitzen auf 100° 0,0053 g H_2O.

$C_8H_{12}O_4Ba - H_2O$ Mol.-Gew. 327,47 Ber. H_2O 5,5
Gef. H_2O 5,5.

0,1888 g des bei 100° getrockneten Salzes; 0,1452 g $BaSO_4$
$C_8H_{12}O_4Ba$ Mol.-Gew. 309,45 Ber. Ba 45,4
Gef. Ba 45,3.

5. (2-Methyl-butyl)-malonsaures Blei.

Die wässrige Lösung von saurem (2-methyl-butyl)-malonsaurem Ammonium wurde mit der berechneten, in Wasser gelösten Menge Bleiazetat versetzt. Es entstand sofort ein in heißem Wasser sehr schwer löslicher, weißer, kristalliner Niederschlag, der nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Calciumchlorid analyiert wurde.

0,3092 g Substanz; 0,2464g $PbSO_4$
$C_8H_{12}O_4Pb$ Ber. Pb 54,6
Mol.-Gew. 379,3 Gef. Pb 54,45.

6. (2-Methyl-butyl)-malonsaures Kupfer.

Die wässrige Lösung von (2-methyl-butyl)-malonsaurem Natrium wurde mit Kupfersulfatlösung versetzt. Es entstand sofort eine weiße, allmählich in hellgrün übergehende Fällung, die abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Nach dem Trocknen durch Erhitzen auf 100°, wobei das Salz Kristallwasser verlor, sah es blau aus und schmolz bei 238—240° zu einer braunen Flüssigkeit.

0,1789 g des über Calciumchlorid getrockneten Salzes verloren durch Erhitzen auf 100° 0,0127 g H_2O.

$C_8H_{12}O_4Cu + H_2O$ Mol.-Gew. 253,66 Ber. H_2O 7,1
Gef. H_2O 7,1.
3,467 mg des bei 100° getrockneten Salzes; 1,159 mg CuO.
$C_8H_{12}O_4Cu$ Mol.-Gew. 235,66 Ber. Cu 27,0
Gef. Cu 26,7.

7. (2-Methyl-butyl)-malonsaures Silber.

Das farblose Salz wurde in der bei 5. beschriebenen Weise aus saurem (2-methyl-butyl)-malonsaurem Ammonium und Silbernitrat erhalten.

13,611 mgm Substanz; 7,515 mg Ag
$C_8H_{12}O_4A_2$ Mol.-Gew. 387,85 Ber. Ag 55,6
Gef. Ag 55,2.

e) γ-Methyl-capronsäure.

40 g (2-Methyl-butyl)-malonsäure wurden zur Abspaltung von Kohlendioxyd in einem Rundkolben etwa 2 Stunden lang im Metallbad, dessen Temperatur 180° betrug, erhitzt. Die entstandene rohe γ-Methylcapronsäure wurde unter vermindertem Druck destilliert und ging unter 19 mm Druck bei 118—120° über. Die Ausbeute betrug 28 g.

Die von Ida Welt[1]) aus aktivem (2-Methyl-butyl)-azetessigester hergestellte d-Amylessigsäure zeigte den $Kp_{760\ mm}$ 221°. G. Ciamician und P. Silber[2]) erhielten beim Belichten von 1-Methyl-cyclohexanon (—4) inaktive γ-Methylcapronsäure, welche den Kp 217—218° zeigte und von ihnen als γ-Methyl-hexansäure (γ-Methylcapronsäure) angesprochen wurde. Auch N. Kishner[3]) hat die d-γ-Methylcapronsäure beschrieben. Er erhielt sie bei der Oxydation des aus Citronellalhydrazin erhaltenen 2,6-Dimethyl-octens (—2) $C_{10}H_{20}$ vom $Kp_{756\ mm}$ 164,5°. Er gibt den Kp der γ-Methyl-capronsäure zu 211—213°, d_4^{20} zu 0,9228, n^D zu 1,4198 und $[\alpha]^D$ zu + 8,85° (in ätherischer Lösung) an.

[1]) C. r. 119, 855—58 (1895); C. 1895, I 15 und A. ch. (7) 6, 132 (1895); C. 1895, II 635.
[2]) B. 41, 1078 (1908).
[3]) J. Russ. Phys. chem. Ges. 43, 951—62; C. 1911, II 1926.

Die von mir aus (2-Methyl-butyl)malonsäure hergestellte γ-Methylcapronsäure bildete ein in Wasser kaum lösliches, farbloses Oel mit aufdringlichem und unangenehmem Geruch. Sie ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform.

0,1602 g Substanz; 0,3782 g CO_2; 0,1546 g H_2O

$C_7H_{14}O_2$ Mol.-Gew. 130,11 Ber. C 64,6 H 10,8
Gef. C 64,4 H 10,8.

Dichte bei 20°:
Säure 1,1558g Wasser 1,2546 g.
$d_4^{20} = 0,9197$.

Refraktion bei 20°:
C 50° 12,7' $n\alpha^{20} = 1,42158$
D 50° 51,3' $nD^{20} = 1,42327$
F 52° 29,7' $n\beta^{20} = 1,42743$.

$C_7H_{14}O_2$ Mol.-Gew. = 130,11.

M α	M_D	M β	M β-α	
35,92	36,05	36,36	0,44	Gef.
35,89	36,06	36,45	0,56	Ber. für $C_7H_{14}O_2$.

Literaturangaben:

d-Amylessigsäure	γ-Methylcapron-	d, l Amylessigsäure
Welt, A. ch. 6, 132	säure. Priesner	Ciamician B. 41, 1078.
$Kp_{760\,mm}$ 221°	$Kp_{19\,mm}$ 118—120°	Kp 217—218°
$d^{20} = 0,9149$	$d_4^{20} = 0,9197$	
	$M_D = 36,05$	

1. γ-methylcapronsaures Barium.

γ-Methylcapronsäure wurde mit Natriumhydroxyd neutralisiert und hierauf mit Bariumchloridlösung versetzt. Es schied sich sogleich ein weißer, kristalliner Niederschlag von γ-methylcapronsaurem Barium ab, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Er ist in Alkohol und Äther löslich.

0,0884 g des über Calciumchlorid getrockneten Salzes verloren durch Erhitzen auf 80° 0,0111 g H_2O.

$(C_7H_{12}O_2)_2Ba + 3H_2O$ Mol.-Gew. 449,61

Ber. H_2O 12,0

Gef. H_2O 12,6.

0,1126 g Substanz; 0,0584 $BaSO_4$

$(C_7H_{12}O_2)_2Ba + 3H_2O$ Ber. Ba 30,6

Gef. Ba 30,5.

2. γ-methylcapronsaures Kupfer.

γ-Methylcapronsäure wurde in Natronlauge gelöst und mit Kupfersulfatlösung so lange versetzt, bis keine Fällung mehr stattfand. Das γ-methylcapronsaure Kupfer schied sich aus der Lösung als grüne, kristalline Fällung ab. Das γ-methylcapronsaure Kupfer wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen; es schmilzt bei 262° bis 264° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und ist in Alkohol und Äther löslich. Die Analyse des bei 80° getrockneten Salzes ergab folgende Werte:

0,0834 g Substanz; 0,0168 g CuO

$(C_7H_{12}O_2)_2Cu$ Mol.-Gew. 321,76 Ber. Cu 19,8

Gef. Cu 19,7

f) γ-Methylcapronsäurechlorid.

14 g γ-Methylcapronsäure wurden mit 34 g Thionylchlorid $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt und das entstandene γ-Methylcapronsäurechlorid unter vermindertem Druck rektifiziert. Es ging unter 17 mm Druck bei 67—69° als farblose, stechend riechende Flüssigkeit über. Die Ausbeute betrug 11 g.

Zur Analysierung des γ-Methylcapronsäurechlorids wurde eine Chlorbestimmung folgendermaßen durchgeführt. Eine Menge des Chlorids wurde in Natronlauge gelöst und die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung mit Silbernitrat in mehr als der berechneten Menge versetzt. Das überschüssige Silbernitrat wurde mit n/10 Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert. (Eisenalaun als Indikator).

0,2252 g Substanz; 0,5694 g $AgNO_3$; 18,4 ccm n/10 Ammoniumrhodanidlösung.
Vom Chlorid verbrauchtes $AgNO_3$ 0,2572 g
$C_7H_{13}OCl$ Mol.-Gew. 148,56 Ber. Cl 23,9
Gef. Cl 23,9.

Dichte bei 15°:
Chlorid 1,4623 g Wasser 1,5299 g
$d_4^{15} = 0{,}9550$.

g) Amid der γ-Methylcapronsäure.

Tropft man in die konzentrierte Lösung von Ammoniak γ-Methylcapronsäurechlorid ein, so scheidet sich das γ-Methylcapronsäureamid sogleich in weißen Kristallen ab, welche nach dem Umkristallisieren aus viel Wasser bei 93—93,5° (korr.) schmelzen. Sie sind löslich in Äther, Benzol, Aceton und Chloroform. Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther lösen das Amid in der Siedehitze auf, aus den erkalteten Lösungen scheidet es sich in schönen Kristallen ab.
3,183 mg Substanz; 0,294 ccm N von 26° und 757 mm
$C_7H_{15}ON$ Mol.-Gew. 129,13 Ber. N 10,8
Gef. N 10,5.

h) Anilid der γ-Methylcapronsäure.

3,7 g frischdestilliertes Anilin wurden tropfenweise mit 2,9 g γ-Methylcapronsäurechlorid versetzt. Unter Erwärmung der Reaktionsmischung bildete sich das Anilid der γ-Methylcapronsäure. Auf Zusatz von Wasser schied sich das Anilid in Oeltropfen ab, die sehr bald zu großen, glänzenden Kristallen erstarrten. Sie waren in heißem Alkohol reichlich löslich, doch schieden sie sich aus der erkalteten Lösung zunächst wieder in Oeltropfen ab, die erst auf Zusatz von Wasser in den kristallinen Zustand übergingen. Das Anilid schmilzt bei 68,8—69,4° (korr.). Es ist reichlich löslich in Benzol und Äther und läßt sich aus heißem Petroläther vorzüglich umkristallisieren.
3,552 mg Substanz; 0,219 ccm N bei 25° und 748 mm
$C_{13}H_{19}ON$ Mol.-Gew. 205,16 Ber. N 6,8
Gef. N 6,95.

IV. Hexahydromyrcen oder 2,6-Dimethyloctan.

A. Hydrierung von Dihydromyrcen zu 2,6-Dimethyloctan.

6,9 g Dihyromyrcen wurden bei 13° unter dem Einfluß von 0,5 g Platinmohr hydriert. Sie nahmen innerhalb von 9 Stunden 2,036 Liter Wasserstoff von 13° und 743 mm Druck auf, d. s. 1,90 Liter Wasserstoff von 0° und 760 mm. Zur Überführung von Dihydromyrcen $C_{10}H_{18}$ in 2,6-Dimethyloctan $C_{10}H_{22}$ sind 2,2 Liter Wasserstoff von 0° und 760 mm notwendig. Die vom Katalysator durch Filtration getrennte Flüssigkeit war farblos, klar und dünnflüssig; sie zeigte einen nur schwachen Geruch und ging unter 20 mm Druck bei 56° über. Zur weiteren Reinigung wurde die Flüssigkeit mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Bei der Destillation über Natrium ging die Flüssigkeit unter 25 mm Druck bei 61° und unter 747,7 mm bei 158,5° über. Sie zeigt einen angenehmen, würzigen Geruch.

R. Willstätter und E. W. Mayer[1]) erhielten das 2,6-Dimethyloctan neben 2,6-Dimethyloctanol (—8) bei der Hydrierung von Geraniol in ätherischer Lösung in Gegenwart von Platinschwarz. Sie fanden den $Kp_{724\ mm}$ 156,5—158°. C. I. Enklaar[2]) gewann 2,6-Dimethyloctan beim Überleiten von Ocimen, Geraniol, Linalool oder 2,6-Dimethylocten-(2-)ol-6 und Wasserstoff über Nickel bei 130° vom $Kp_{760\ mm}$ 158—159°.

Kishner[3]) hydrierte das aus Citralhydrazon erhaltene 2,6-Dimethyloctadien mit Nickel bei 150° und Vavon[4]) Citral in ätherischer Lösung mit Platin zu 2,6-Dimethyloctan. Ersterer fand den Kp des 2,6-Dimethyloctans bei 770 mm zu 158—159,5° (s. a. Beilstein, Erg. Bd.).

Das von mir aus Dihydromyrcen erhaltene 2,6-Dimethyloctan entfärbte weder Brom noch Kaliumpermanganat.

0,1300 g 0,1258 g Substanz; 0,4033 g 0,3902 g CO_2;
0,1810 g 0,1751 g H_2O.

$C_{10}H_{22}$	Mol.-Gew. 142,17	Ber.	C 84,4	H 15,6
		Gef.	C 84,6	H 15,6
			C 84,6	H 15,6.

[1]) B. 41, 1478 (1908).
[2]) B. 41, 2084 (1908); R. 1927, 412 (1908).
[3]) J. Russ. 43, 959 (1911) u. 45, 1785 (1914); C. 1911, II 1925; C. 1914, I 1497.
[4]) A. ch. (9) 1, 169 (1914).

Dichte bei 15°:

Oel 0,8621 g Wasser 1,1731 g.
$d_4^{15} = 0{,}7345$.

Refraktion bei 15°:

C 51° 50,4' $n\alpha^{15} = 1{,}41176$
D 52° 26,2' $nD^{15} = 1{,}41379$
F 53° 55,1' $n\beta^{15} = 1{,}41915$.

$M\alpha$	M_D	$M\beta$	$M\beta-\alpha$	
48,14	48,35	48,90	0,760	Gef.
48,16	48,37	48,91	0,751	Ber. $C_{10}H_{22}$.

B. Hydrierung von Geraniol.

Tetrahydrogeraniol.

10 g Geraniol von der Dichte d_4^{20} 0,8790 wurden in Gegenwart von 1 g Platinmohr hydriert. Es wurden innerhalb von 5 Tagen bei einer Temperatur von 10° und 759 mm Druck insgesamt 3,291 Liter Wasserstoff aufgenommen, entsprechend 3,17 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck. Zur Überführung von Geraniol in Tetrahydrogeraniol $C_{10}H_{22}O$ sind 3,00 Liter Wasserstoff nötig. Das erhaltene Tetrahydrogeraniol zeigte bei einem Druck von 20 mm den Kp 118°.

0,1262 g Substanz; 0,3493 g CO_2; 0,1570 g H_2O
$C_{10}H_{22}O$ Mol.-Gew. 156,15 Ber. C 75,9 H 14,0
Gef. C 75,5 H 13,9.

Dichte bei 20°:

Oel 1,040 g Wasser 1,2542 g
$d_4^{20} = 0{,}8279$.

Refraktion bei 20°:

C 48° 8,5' $n\alpha^{20} = 1{,}43406$
D 48° 43,5' $nD^{20} = 1{,}43607$
F 50° 19,0' $n\beta^{20} = 1{,}44042$.

$M\alpha$	M_D	$M\beta$	$M\beta-\alpha$	
49,75	49,95	50,39	0,64	Gef.
49,69	49,90	50,44	0,75	Ber. für $C_{10}H_{22}O$.

C. Hydrierung von Linalool.

a) Hydrierung von Linalool zu 2,6-Dimethyl-octen-2-ol (—6).

15,4 g Linalool wurden in Gegenwart von 0,3 g Platinmohr bei 12° mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 2 Tagen betrug die Wasserstoffaufnahme bei 745 mm 2,731 Liter, d. s. 2,56 Liter Wasserstoff von 0° und 760 mm. Zur Überführung von 15,4 g Linalool $C_{10}H_{18}O$ in Dihydronilalool $C_{10}H_{20}O$ sind 2,241 Liter Wasserstoff von 0° und 760 mm nötig. Das durch Filtration vom Katalysator getrennte Oel ging zunächst unter 20 mm bei 96—96,5° und bei der wiederholten Destillation unter einem Druck von 17 mm bei 94—95° über. Die Ausbeute betrug 14 g.

Die bei der Hydrierung erhaltene Verbindung war 2,6-Dimethylocten-2-ol(—6), denn es entspricht in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften dem von C. I. Enklaar, Auwers, Schimmel und anderen Autoren hergestellten 2,6-Dimethylocten-2-ol(—6).

0,1330 g Substanz; 0,3740 g CO_2; 0,1529 g H_2O.

$C_{10}H_{20}O$ Mol.-Gew. 156,15 Ber. C 76,85 H 12,9
Gef. C 76,8 H 12,9.

Dichte bei 15°:
Oel 1,0102 g Wasser 1,1731 g
$d_4^{15} = 0{,}8606$.
Dichte bei 17,6°:
Oel 1,0067 g Wasser 1,1724 g
$d_4^{17,6} = 0{,}8577$.
Refraktion bei 15°:
D 45° 37' $nD^{15} = 1{,}45477$
M_D 49,21 Gef.
M_D 49,43 Ber. für $C_{10}H_{20}O$. F

b) Hydrierung von Linalool zu Tetrahydrolinalool.

10 g frisch destilliertes Linalool von der Dichte $d_4^{20} = 0{,}8695$, dem Siedepunkt 93° 20 mm wurden in Gegenwart von 1,2 g Platinmohr hydriert. Sie nahmen innerhalb von 4 Tagen bei einer Temperatur von 10° und 757 mm Druck 3,33 Liter Wasserstoff auf, d. s. 3,20 Liter Wasserstoff bei 0° 760 mm. Für die Über-

führung von Linalool $C_{10}H_{18}O$ in Tetrahydrolinalool $C_{10}H_{22}O$ sind 3,00 Liter Wasserstoff nötig. Das erhaltene Tetrahydrolinalool zeigte unter 12 mm Druck den Kp 87°.

0,1252 g Substanz; 0,3482 g CO_2; 0,1563 g H_2O

$C_{10}H_{22}O$ Mol.-Gew. 158,15 Ber. C 75,88 H 14,0
Gef. C 75,85 H 14,0.

Dichte bei 15°:
Oel 1,0525 g Wasser 1,2549 g
$d_4^{15} = 0{,}8381$.

Refraktion bei 15°:
D 48° 15,5' $n^{D15} = 1{,}43898$.
MD
49,63 Gef.
49,90 Ber. für $C_{10}H_{22}O$.

Die oben angegebenen physikalischen Konstanten des Tetrahydrolninalools veränderten sich nicht, als dasselbe noch mehrmals mit Platinmohr und Wasserstoff geschüttelt wurde. Auch bei der wiederholten, fraktionierten Destillation blieben die physikalischen Eigenschaften konstant. Tetrahydrolinalool ist 2,6-Dimethyloctanol (—6).

	Enklaar[1]	Barbier[2]	Priesner	Wallach[3]
Kp.	88—88,5° 14mm	86—88° 10 mm	87°/12 mm	195,5—197°
d	$d_4^{15} = 0{,}836$	$d_4^{0} = 0{,}851$	$d_4^{15} = 0{,}8381$	d_{20}—0,8280
n	$n_D^{15} = 1{,}4388$		$n_D^{15} = 1{,}4389$	$n_D^{20} = 1{,}4335$
M_D	49,7		49,63	49,65
Kat.	Ni	Pt	Pt	aus Methylheptanon
	aus Linanol	aus Linanol	aus Linalool	

[1]) B. 41, 2083; C. 1908, II 320.
[2]) C. 1914, II 229; C. r. 158, 1554—58.
[3]) A. 408, 187; C. 1915, I 994.

c) 2,6-Dimethylocten (—6) aus Tetrahydrolinalool.

Zur Wasserabspaltung wurden entsprechend den Angaben von O. Wallach[4]) 10 g Tetrahydrolinalool mit der dreifachen Menge Chlorzink eine halbe Stunde lang auf 170° erwärmt, das Oel hierauf mit Wasserdampf abgetrieben, über Calciumchlorid getrocknet und mehrmals über Natrium destilliert. Die erhaltene Flüssigkeit zeigte folgende Siedepunkte:

57—58° bei 17 mm Druck
59° bei 20 mm Druck

0,221 g Substanz; 0,6918 g CO_2; 0,2849 g H_2O

$C_{10}H_{20}$ Mol.-Gew. 140,15 Ber. C 85,7 H 14,3
Gef. C 85,4 H 14,3.

Dichte bei 15°:
Oel 1,1590 g Wasser 1,5299 g
$d_4^{15} = 0{,}7572$.

Dichte bei 20°:
Oel 1,1540 g Wasser 1,5280 g
$d_4^{20} = 0{,}7542$.

Refraktion bei 15°:
C 48° 55,9' $n\alpha^{15} = 1{,}42930$
D 49° 24' $nD^{15} = 1{,}43201$
F 50° 41' $n\beta^{15} = 1{,}43812$

$M\alpha$	M_D	$M\beta$	$M\beta$-α	
47,75	48,01	48,60	0,85	Gef.
47,66	47,91	48,51	0,85	Ber. für $C_{10}H_{20}$ F

Refraktion bei 20°:
D 49° 41' $nD^{20} = 1{,}43030$.

MD
48,03 Gef.
47,91 Ber. für $C_{10\,20}$ F

2,6-Dimethylocten (—6) wurde von Barbier und Locquin[5]) aus Tetrahydrolinalool durch Erhitzen mit Brenztraubensäure auf 140° oder mit Ameisensäure auf 100° vom Kp 162° und von Wallach[6]) aus inaktivem 2,6-Dimethyloctanol (—6) mit

[4]) A. 408, 187; C. 1915, I 994.
[5]) C. r. 158, 1556 (1914); A. ch. (9) 2, 396 (1914).

Chlorzink bei 170° vom Kp 162—163° erhalten. Wallach[6]) stellte es auch durch Zerlegen der aus 2-Methylheptanon (—6 mit α-Bronmpropionsäureester und Zink erhaltenen Säure

her.

d) 2,6-Dimethyloctan aus dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$.

7 g 2,6-Dimethylocten (—6) [der durch Wasserabspaltung aus Tetrahydrolinalool hergestellte Kohlenwasserstoff!] nahmen bei der Hydrierung in Gegenwart von 1 g Platinmohr 1,1 Liter Wasserstoff von 0° 760 mm Druck auf. Der Kohlenwasserstoff wurde erst mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und über Natrium mehrmals destilliert. Er zeigte bei einem Druck von 20 mm den Kp 56°.

0,2608 g Substanz; 0,8079 g CO_2; 0,3629 g H_2O

$C_{10}H_{22}$ Mol.-Gew. 142,17 Ber. C 84,4 H 15,6
Gef. C 84,5 H 15,6.

Dichte bei 15°:
Oel 0,9227 g Wasser 1,2554 g
$d_4^{15} = 0{,}7347$.
Refraktion bei 15°:
D 52° 25,5' $nD^{15} = 1{,}41386$.
MD
48,34 Gef.
48,37 Ber. ür $C_{10}H_{22}$.

	Priesner aus Myrcen	Priesner aus Linalool	Enklaar[7]) aus Linalool
Kp	56°/20 mm	56°/20 mm	158—159° bei 760 mm
d_4^{15}	0,7345	0,7347	0,7340
nD^{15}	1,4138	1,4138	1,4135
MD	48,35	48,34	48,35
Kat.	Pt	Pt	Ni

Wie die obige Tabelle zeigt, sind also die beiden 2,6-Dimethyloctane, das aus Linalool und das aus Myrcen gewonnene identisch

[6]) A. 408, 187 (1915); C. 1915, II 994.
[7]) B. 41, 2083 (1908).

An dieser Stelle möchte ich nochmals Herrn Professor Dr. K. Brand, unter dessen Leitung ich im pharmazeutisch-chemischen Institut der Philipps-Universität in Marburg meine Untersuchungen ausführte, meinen aufrichtigsten Dank aussprechen. Durch sein reges Interesse und die jederzeit gern gewährte Unterstützung, die er stets meinen Arbeiten angedeihen ließ, fanden diese eine wesentliche Förderung.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Priesner, evangelischer Konfession, deutscher Reichsangehöriger, wurde am 3. November 1906 als Sohn des Hofapothekers Eugen Priesner in Coburg geboren. Dort besuchte ich 4 Jahre die Volksschule und anschließend die Oberrealschule, die ich im März 1926 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom 1. April 1926 bis 27. Januar 1928 arbeitete ich als pharmazeutischer Lehrling in der Löwen-Apotheke in Halle, vom 27. Januar 1928 bis 1. April 1928 in der väterlichen Apotheke in Coburg. Am 16. März 1928 bestand ich die pharmazeutische Vorprüfung in Bayreuth mit „sehr gut". Als Assistent war ich in Würzburg und Bayreuth tätig. In Marburg studierte ich vom W.-S. 1929/30 bis S.-S. 1931 Pharmazie an der Philipps-Universität und bestand die pharmazeutische Staatsprüfung mit „sehr gut" am 6. November 1931. Nach der Staatsprüfung arbeitete ich im W.-S. 1931/32 bei Herrn Professor Dr. Emde an der Universität in Königsberg, vom S.-S. 1932 ab war ich bei Herrn Professor Dr. K. Brand im pharmazeutsich-chemischen Institut in Marburg tätig und bestand im Januar 1933 die chem. Prüfung des 2. Verbandsexamens. Seit W.-S. 1932/33 bin ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. K. Brand mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren: Baars, Brand, Claussen, Emde, Gans, Gessner, Grüneisen, Nordhausen, Thiel.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.